CARLOS DO NASCIMENTO SANTOS

ESTUDO DE CERÂMICAS DE SiC E Al_2O_3 TRATADAS POR EXPANSOR DE PLASMA DE NITROGÊNIO.

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Rogério Pinto Mota
Co-Orientador: Prof. Dr. Elson de Campos

Guaratinguetá
2012

Santos, Carlos do Nascimento
S237e Estudo de cerâmicas de SiC e Al_2O_3 tratadas por expansor de plasma de nitrogênio / Carlos do Nascimento Santos. - Guaratinguetá : [s.n.], 2012
120 f.: il.
Bibliografia: f. 101-120

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2012
Orientador: Prof. Dr. Rogério Pinto Motta
Co-Orientador: Prof. Dr. Elson de Campos

1. Plasma (Gases ionizados) 2. Microscopia eletrônica de varredura 3. Cerâmica I. Título

CDU 533.9

unesp

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

CARLOS DO NASCIMENTO SANTOS

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA"

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Prof. Dr. José Antonio Perrella Balestieri
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. ROGÉRIO PINTO MOTA
Orientador / Unesp-Feg

Prof. Dr. KONSTANTIN GEORGIEV KOSTOV
Unesp-Feg

Prof. Dr. ROBERTO YZUMI HONDA
Unesp-Feg

Prof. Dr. EMERSON FERREIRA DE LUCENA
EEAr-Aeronáutica

Prof. Dr. ÁLVRO JOSÉ DAMIÃO
IEAv-CTA

Agosto de 2012

DADOS CURRICULARES

CARLOS DO NASCIMENTO SANTOS

NASCIMENTO	06.04.1962 – RIO DE JANEIRO / RJ
FILIAÇÃO	José Ventura Santos Yolanda Maria do Nascimento Santos
1983/1987	Graduação em Engenharia Elétrica (ênfase Eletrônica) Universidade Federal de Itajubá-UNIFEI - Itajubá, MG.
2004/2008	Mestrado em Engenharia Eletrônica e Computação Instituto Tecnológico de Aeronáutica-ITA - São José dos Campos, SP.

De um modo especial, aos meus Pais, que sempre me incentivaram em minha vida estudantil e profissional.

Ao meu avô Carlos Eugênio do Nascimento (in memoriam) que me apoiou e incentivou no início de minha carreira profissional.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, fonte da vida e da graça. Agradeço pela minha vida, minha dedicação, minha família e meus amigos,

ao meu orientador, *Prof. Dr. Rogério Pinto Mota* que jamais deixou de me apoiar e incentivar. Sem a sua orientação, dedicação e auxílio, o estudo aqui apresentado seria praticamente impossível,

ao meu co-orientador, *Prof. Dr. Élson de Campos* pela sua orientação, dedicação e auxílio na confecção desse trabalho,

ao *Prof. Dr. Francisco C. L. Melo* do Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial/Instituto de Aeronáutica e Espaço/Divisão de Materiais (DCTA/IAE/AMR), por proporcionar o apoio na sinterização das amostras cerâmicas,

aos *Profs. Drs. Álvaro José Damião e Antonio Jorge Abdalla, aos técnicos Marcos Valentim Ribeiro dos Santos e Francklim José Barbosa Neto do* Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial / Instituto de Estudos Avançados/Laboratórios de Polimento Óptico e Medidas (DCTA/IEAv/EFO/LMSO), por proporcionarem o apoio no lixamento, polimento e medidas de rugosidade das amostras,

ao *Prof. Dr. Munemasa Machida* do grupo de Plasmas DEQ/IFGW/UNICAMP pelo tratamento das amostras com plasma de Nitrogênio no Equipamento Expansor de Plasma,

ao *Prof. Dr. Luis Rogério Oliveira Hein* pelo apoio nas medidas feitas nessas amostras no microscópio eletrônico de varredura (MEV) do LAIMAT/FEG/UNESP,

aos tecnólogos Domingos Hasmann Neto e Wilson Roberto Monteiro do Laboratório de Engenharia de Materiais-DMT/FEG/UNESP pelo apoio na sinterização e medida de rugosidade e dureza das amostras,

à Biblioteca do Campus de Guaratinguetá pela dedicação, presteza e principalmente pela vontade de ajudar e às secretárias da pós-graduação Regina e Cristina pela dedicação e rapidez no atendimento,

A todos que de alguma forma contribuíram, o meu muito obrigado, de coração.

“Mas os que esperam no Senhor renovam as suas forças, sobem com asas como águias, correm e não se cansam, caminham e não se fatigam.”

Isaías 40:31 (Bíblia Sagrada).

SANTOS, C. N. **Estudo de cerâmicas de SiC e Al_2O_3 tratadas por expansor de plasma de nitrogênio.** 2012. 120f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

RESUMO

Hoje em dia a proteção de veículos, aeronaves e pessoas está aumentando mundialmente e em muitos campos de aplicação diferentes, tais como em cobertura estrutural, armadura balística, cobertura térmica, substrato de espelho de alto desempenho, entre outras. Alguns dos principais materiais cerâmicos empregados tem sido o SiC e o Al_2O_3.

A técnica de aplicação de plasma sobre a superfície de cerâmicas SiC e Al_2O_3 é relativamente recente e pode promover relevantes modificações superficiais. Uma nova técnica de plasma para tratamento superficial de cerâmicas densas de SiC e Al_2O_3, baseada na técnica Z-pinch inverso e denominada de expansor de plasma, utilizando plasma de nitrogênio reativo, foi usada neste trabalho. Este tipo de plasma pode simular determinadas condições as quais os materiais cerâmicos são submetidos quando da reentrada na atmosfera terrestre. Cerâmicas de SiC e Al_2O_3 foram sinterizadas em 1950°C e 1600°C, respectivamente, após prensagem uniaxial e isostática. Para produção das cerâmicas de SiC foi utilizado como aditivo o YAG nas proporções de 5%, 7,6 % e 10 %, enquanto o Al_2O_3, utilizou como aditivo o MgO. Todos os conjuntos de amostras passaram pelos processos de lixamento e polimento superficial. Durante o tratamento superficial por plasma, das faces polidas os conjuntos de amostras de SiC receberam em média 1440 pulsos de descargas, enquanto os conjuntos de amostras de Al_2O_3, foram divididos em três grupos igualmente separados e receberam em média 700, 1000 e 1480 descargas, respectivamente.

Todas as descargas foram feitas em intervalos iguais de 20 minutos. Esta técnica inovadora de plasma promoveu modificações nas superfícies das cerâmicas. As propriedades superficiais morfológicas e mecânicas das cerâmicas de Al_2O_3, após o ataque de plasma, sofreram menores alterações que as de SiC. Das amostras cerâmicas de SiC, aquelas com 10% de YAG se revelaram com maior dureza, antes e após ao ataque de plasma, que as de SiC sinterizadas com menor quantidade de aditivo.

PALAVRAS-CHAVE: SiC, Al_2O_3, expansor de plasma, nitrogênio, propriedades de superfície, microscopia ótica, MEV.

SANTOS, C. N. **Study of SiC and Al_2O_3 ceramics treated by nitrogen plasma expander.** 2012. 120f. Thesis (Doctorate in Mechanical Engineering) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

ABSTRACT

Nowadays protection of vehicles, aircraft and people is increasing worldwide in many different application fields, such as, the structural coating, ballistic armor, thermal coating, high performance mirror substrate, among other things. Some of the main ceramics materials like SiC and Al_2O_3 have been employed. The plasma treatment of the SiC and Al_2O_3 ceramics surface is relatively recent technique applied and it is able to promote relevant superficial modifications.

A novel plasma technique for surface treatment of high density ceramics such as SiC and Al_2O_3 is based on the reverse Z-pinch also called plasma expander and uses nitrogen as working gas. This plasma type can simulate certain conditions which the ceramic materials are submitted when of the reentry into Earth's atmosphere.

The SiC and Al_2O_3 ceramics were sintered at 1950 °C and 1600 °C respectively using uniaxial and isostatic pressing method. The SiC ceramics were produced with additive YAG with proportions of 5%, 7.6% and 10%, on the other hand, the Al_2O_3 ceramics were produced with additive MgO in its liquid phase.

All samples have undergone the same processes of samples surface sanding and polishing. During the surface treatment by plasma performed on the polished faces, the sets of SiC samples received an average of 1440 plasma pulses, while the series of Al_2O_3 samples, were divided equally into three groups and received an average of 700, 1000 and 1440 plasma pulses, respectively. All discharges were made at equal intervals of 20 minutes.

This innovative plasma technique produced changes in the surface of ceramics and the morphological and mechanical surfaces properties of Al_2O_3 suffered smaller alterations after the plasma attack than the ones of SiC. From those SiC ceramics with 10% YAG showed more hardness before and after the plasma attack than SiC sintered with less additive.

KEYWORDS - SiC, Al_2O_3, plasma expander, nitrogen, surface properties, optical microscopy, SEM.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Principais etapas usualmente envolvidas no processamento de materiais cerâmicos 24

Figura 2 – Sinterização por fase sólida (a) e por fase líquida (b) 27

Figura 3 – Estágios da sinterização no estágio sólido 28

Figura 4 – Esquema de uma microestrutura típica e os tamanhos dos poros durante os três estágios da sinterização no estágio líquido 30

Figura 5 – Estrutura comumente encontrada na cerâmica iônica de Alumina Al_2O_3 com empacotamento HC de oxigênio com Al em dois terços dos interstícios octaédricos 31

Figura 6 – Estruturas comumente encontradas nas cerâmicas covalentes. a) estrutura cúbica do diamante; b) estrutura do carbeto de silício; (c)Sílica cúbica: a estrutura cúbica romboédrica com um tetaedro de SiO_4 em cada sítio atômico 31

Figura 7 – O SiC exibe duas formas cristalinas: (a) α-SiC (fase hexagonal ou romboédrica), (b) β-SiC(fase cúbica) 33

Figura 8 – (a) Estrutura de célula hexagonal da α-Al_2O_3 e (b) dois sistemas de escorregamento na estrutura hexagonal 35

Figura 9 – Seqüência de transição das aluminas em função das temperaturas em celsius (°C) e kelvin (K) 37

Figura 10 – Diagrama de equilíbrio $Al_2O_3 – H_2O$ 38

Figura 11 – (a) Ilustração do empacotamento atômico típico da β-alumina e (b) detalhe do posicionamento dos blocos tipos espinélio e dos íons de oxigênio e sódio 39

Figura 12 – Provável posição dos íons sódio e oxigênio na estrutura Na-β-alumina 39

Figura 13 – Esquema de funcionamento do "Expansor de Plasma". A corrente do Capacitor passa pelo condutor central e produz uma descarga elétrica tipo "spark" entre as placas dos eletrodos superior e inferior. A interação desta descarga com o campo magnético $\vec{B}$ azimutal produz sempre uma força resultante $\vec{F}$, de Lorentz, radial e para fora para os íons e elétrons do plasma, atingindo as amostras posicionadas adequadamente na parede lateral 46

Figura 14 – Onda de choque magnética de plasma ionizado em forma de camada cilíndrica se expandindo radialmente na direção r, para fora do eixo z, com velocidade média v_P, dentro de um fluido condutor 47

Figura 15 – Seqüência de ações para a confecção e polimento dos corpos-de-prova 54

Figura 16 – Molde e esquema de funcionamento da prensagem uniaxial 56
Figura 17 – (a) Molde utilizado para prensagem uniaxial no laboratório de cerâmica da FEG/UNESP. (b) Fotografias típicas das amostras de SiC e Al_2O_3 após prensagem uniaxial 57
Figura 18 – (a) Esquema de funcionamento e (b) Prensa utilizada para prensagem isostática do laboratório da AMR/IAE/DCTA 58
Figura 19 – Em (a) tem-se o forno tubular de grafite e em (b) tem-se o forno superkanthal usados para sinterização das amostras β-SiC e α-Al_2O_3 respectivamente no laboratório da AMR/IAE/DCTA 59
Figura 20 – Máquina de polimento do laboratório do DCTA / IEAv 60
Figura 21 – Disco, pano de polimento e seringa contendo a pasta de diamante. Em (a) tem-se detalhes das amostras de SiC polidas e fixadas com cera e em (b) a amostra polida de Al_2O_3. Laboratório do DCTA / IEAv 60
Figura 22 – Recipiente para imersão do corpo de prova e balança digital marca Marte, Modelo AL 500C do laboratório de metrologia e cerâmica – DMT/FEG/UNESP 61
Figura 23 – Rugosímetro Mitutoyo - Surftest 301 – Laboratório de medidas e ensaios mecânicos e térmicos - DMT/FEG/UNESP 63
Figura 24 – Perfil da rugosidade obtida nos rugosímetros em μm 63
Figura 25 – Formato do penetrador do ensaio de dureza Vickers 65
Figura 26 – Fotografia do equipamento utilizado no ensaio de dureza Vickers 65
Figura 27 – Casos possíveis de ângulos de contato θ de uma gota d'água sobre uma superfície sólida 66
Figura 28 – Fotografia do sistema utilizado para medida do ângulo de contato 66
Figura 29 – Microscópio Nikon modelo Epiphot 200 utilizado para as medidas de microscopia óptica 67
Figura 30 – Imagem original de microscopia óptica de uma cerâmica de Alumina polida, com ampliação de 50 vezes, na qual é usada para calcular a sua fração porosa, tendo ao lado seu relativo histograma 68
Figura 31 – Imagem limiarizada da imagem de microscopia óptica original transformada em dois níveis. Neste caso, as áreas em preto representam os poros e em branco a matriz de Al_2O_3 69
Figura 32 – Fotografia do microscópio eletrônico de varredura-MEV 70
Figura 33 – Fotografia do Expansor de Plasma em funcionamento 71

Figura 34 – Esquema geral da montagem experimental do expansor de plasma 71
Figura 35 – Diagrama esquemático do expansor de plasma 74
Figura 36 – Fotografia do sistema de tratamento a plasma. À direita detalhes do reator e a esquerda uma visão global do expansor. O sistema pertence ao laboratório de plasmas do DEQ/IFGW/UNICAMP 74
Figura 37 – Velocidade média de expansão (cm/s) do plasma versus posição radial (cm) 75
Figura 38 – Mosaico de microscopia óptica, com ampliações de 50, 100, 200 e 500 vezes, da face polida das amostras de alumina antes de exposição ao plasma. As ampliações em 50 vezes estão limiarizadas 82
Figura 39 – Mosaico de microscopia óptica, com ampliações de 50, 100, 200 e 500 vezes, da face polida das amostras de alumina após exposição ao plasma. As ampliações em 50 vezes estão limiarizadas 82
Figura 40 – Micrografias da face polida das amostras de Al_2O_3 por MEV, antes de exposição ao plasma plasma e com ampliação de 1000 vezes em (a) e (b) 84
Figura 41 – Micrografias com ampliação de 1000 vezes obtidas por MEV da face polida dos conjuntos de amostras1 e 3 de Al_2O_3, após exposição ao plasma 84
Figura 42 – Micrografias com ampliação de 5000 vezes obtidas por MEV da face polida dos conjuntos de amostras 2 e 3 de Al_2O_3, após exposição ao plasma 85
Figura 43 – Mosaico de microscopia óptica, com ampliações de 50, 100, 200, 500 e 1000 vezes, face polida dos conjuntos de amostras de carbeto de silício antes de ataque por plasma. As ampliações em 50 vezes estão limiarizadas 91
Figura 44 – Mosaico de microscopia óptica, com ampliações de 50, 100, 200, 500 e 1000 vezes, da face polida de quatro conjuntos de amostras de carbeto de silício após ataque de plasma. As ampliações em 50 vezes estão limiarizadas 91
Figura 45 – Micrografias da face polida do SiC-MS com 5 % de YAG por MEV, antes de exposição ao plasma. Ampliação de (a) 1000 vezes e em (b) 5000 vezes 93
Figura 46 – Micrografias da face polida do SiC-MS com 7,6 % de YAG por MEV, antes de exposição ao plasma. Ampliações de (a) 1000 vezes e (b) 5000 vezes 94
Figura 47 – Micrografias da face polida do SiC-MS com 10 % de YAG por MEV, antes de exposição ao plasma. Ampliações de (a) 1000 vezes e (b) 5000 vezes 94
Figura 48 – Micrografias da face polida do SiC-MS com 5 % de YAG por MEV, após exposição ao plasma. Ampliações de (a) 1000 vezes e (b) 5000 vezes 95
Figura 49 – Micrografias da face polida do SiC-MS com 7,6 % de YAG por MEV, após exposição ao plasma. Ampliações de (a) 1000 vezes e (b) 5000 vezes 95

Figura 50 – Micrografias da face polida do SiC-MS com 10 % de YAG no MEV, após exposição ao plasma. Ampliações de (a) 1000 vezes e (b) 5000 vezes 96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estágios do processo de sinterização por fase sólida 28
Tabela 2 – Estágios da sinterização em presença de fase líquida 29
Tabela 3 – Fases cristalográficas e densidades da alumina 36
Tabela 4 – Tamanho médio das partículas, área específica e densidade, fornecidos pelo fabricante 53
Tabela 5 – Principais características apresentadas para o Al_2O_3, fornecidos pelo fabricante 53
Tabela 6 – Principais características apresentadas para o MgO, fornecidos pelo fabricante 53
Tabela 7 – Principais características apresentadas para o CMC, fornecidos pelo fabricante 53
Tabela 8 – Principais características apresentadas pelo dispersante Denvercril Bio 300 54
Tabela 9 – Principais características apresentadas pelo ligante PVal em pó, álcool polivinílico 54
Tabela 10 – Condições sob as quais os conjuntos de amostras foram expostos ao plasma 76
Tabela 11 – Medidas obtidas pelo princípio de Arquimedes antes de exposição ao plasma 77
Tabela 12 – Medidas obtidas pelo princípio de Arquimedes após exposição ao plasma 78
Tabela 13 – Medidas obtidas para rugosidade e ângulo de contato antes de exposição ao plasma 79
Tabela 14 – Medidas obtidas para rugosidade e ângulo de contato após exposição ao plasma 79
Tabela 15 – Medidas das frações porosas e da matriz Al_2O_3 antes de exposição ao plasma 81
Tabela 16 – Medidas das frações porosa e da matriz Al_2O_3 após exposição ao plasma 81
Tabela 17 – Medidas obtidas para dureza Vickers antes de exposição ao plasma 86
Tabela 18 – Medidas obtidas para dureza Vickers após exposição ao plasma 86
Tabela 19 – Medidas obtidas pelo princípio de Arquimedes antes de exposição ao plasma de N_2 87
Tabela 20 – Medidas obtidas pelo princípio de Arquimedes após exposição ao plasma 87
Tabela 21 – Valores da rugosidade e ângulo de contato antes de exposição ao plasma 88
Tabela 22 – Medidas obtidas para rugosidade e ângulo de contato após exposição ao plasma 89
Tabela 23 – Medidas das frações porosa e da matriz de SiC antes de exposição ao

plasma 90
Tabela 24 – Medidas das frações porosa e da matriz de SiC após exposição ao plasma 90
Tabela 25 – Medidas obtidas para dureza Vickers antes de exposição ao plasma 96
Tabela 26 – Medidas obtidas para dureza Vickers após exposição ao plasma 97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMR = Divisão de Materiais

ASTM = American Society for Testing and Materials

cdp = corpo-de-prova

cfc= cúbica de fase centrada.

DCTA = Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial.

CVD = Chemical Vapor Deposition = Deposição de Vapor Químico

DBD = descarga com barreira dielétrica

DDP = Diferença de Potencial

DMT = Departamento de Materiais e Tecnologia

FEG = Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

hc = hexagonal centrada.

HV = Hardness Vickers = Dureza Vickers.

IAE = Instituto de Aeronáutica e Espaço

INPE = Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

LAIMAT = Laboratório de Análise de Imagens de Materiais

LMM = Laboratório de Microscopia e Microanálise

MO = Microscópio Óptico

MEV = Microscópio Eletrônico de Varredura

MHD = Magnetohidrodinâmica

PVal = álcool polivinílico

SEM = scanning electron microscope

UNESP = Universidade Estadual Paulista

α-SiC = Carbeto de Silício α

β-SiC = Carbeto de Silício β

α-Al_2O_3 = óxido de alumínio ou alumina α

β- Al_2O_3 = óxido de alumínio ou alumina β

γ-Al_2O_3 = óxido de alumínio ou alumina γ

γ-AlOOH = hidróxido de alumínio γ ou boehmita

α-AlOOH = hidróxido de alumínio α ou diásporo

α-$Al(OH)_3$ = tri-hidróxido de alumínio α ou bayerita

γ-$Al(OH)_3$ = tri-hidróxido de alumínio γ ou gibsita

$Al(OH)_3$ = tri-hidróxido de alumínio ou nordstrandita

LISTA DE SÍMBOLOS

Al = alumínio

Al_2O_3 = óxido de alumínio - alumina

AlN = nitreto de alumínio

aBR = anti- Beevers Ross Position.

BR = Beevers Ross Position.

C = carbono

Ca = cálcio

CaO = óxido de cálcio

CO = monóxido de carbono

CO_2 = dióxido de carbono

d1 = diagonal do losango

d2 = diagonal do losango

F(v) = Distribuição Maxwelliana da velocidade de propagação v da camada da onda de choque dos íons

j = densidade de corrente elétrica (A/m^2).

κ = constante de Boltzmann.

$Mg.Al_2O_4$ = Espinélio

mi = massa imersa

ms = massa seca

mu = massa úmida

N = número de amostras

N_2 = nitrogênio gasoso

Na = sódio

Na_2O = óxido de sódio

NaCl = cloreto de sódio

NaOH = hidróxido de sódio

O_2 = oxigênio gasoso

P = carga aplicada

$p_{m\theta}$ = pressão magnética do campo azimutal B_θ

p_{mz}= = pressão magnética do campo axial B_Z.

Ra = rugosidade média

Rt = rugosidade total

SF_6 = hexafluoreto de enxôfre

Si = silício

SiC = carbeto de silício

SiO_2 = dióxido de silício - sílica

v_P = velocidade de expansão da onda de choque magnética dentro de um fluido condutor

$Y_3Al_5O_{12}$ = YAG = Yttrium Aluminium Garnet

Y_2O_3 = óxido de ítrio

Ω = resistência elétrica - Ohms

ρ_0 = densidade volumétrica inicial do gás de massa m – kg/m^3

ρ_{H2O} = densidade volumétrica da água destilada em g/cm^3 a 25°C e 1 atm.

ρ_{Al2O3}= densidade volumétrica da alumina em g/cm^3 a 25°C e 1 atm.

ρ_{SiC} = densidade volumétrica do carbeto de silício em g/cm^3 a 25°C e 1 atm.

μ_0 = permeabilidade magnética inicial da camada cilíndrica de gás nitrogênio ionizado com massa m. É aproximadamente igual ao do vácuo.

θ = ângulo de contato.

UNIDADES

Å = Angstrom

cm = centímetro

eV = elétron volt

g = grama

GPa = gigapascal

K = kelvin (temperatura absoluta)

kgf = quilograma-força

kV = quilovolt

m = metro

mbar = milibar

mm = milímetro

MPa = megapascal

N = newton

ºC = graus Celsius

Pa = pascal = N/m^2

psi = pound per square inch

rpm = rotações por minuto

s = segundo

W = watt

µm = micrometro

SUMÁRIO

1.**INTRODUÇÃO** 21

2.**REVISÃO DA LITERATURA** 23

2.1 CERÂMICA 23

2.1.1 **Sinterização por fase sólida** 27

2.1.2 **Sinterização por fase líquida** 28

2.1.3 **Ligações químicas nas cerâmicas** 30

2.1.3.1 **Cerâmicas com ligações iônicas** 30

2.1.3.2 **Cerâmicas com ligações covalentes** 31

2.2 O CARBETO DE SILÍCIO 32

2.3 ÓXIDO DE ALUMÍNIO 34

2.3.1 **Estruturas da Alumina** 34

2.3.1.1 **Fases cristalográficas da alumina** 35

2.4 ADITIVOS DE SINTERIZAÇÃO PARA O SiC 40

2.4.1 **YAG** 40

2.5 SÍNTESE DO SiC 40

2.6 PLASMA 41

2.7 EXPANSOR DE PLASMA 46

3.**METODOLOGIA EXPERIMENTAL** 52

3.1 MATÉRIAS PRIMAS 52

3.2 CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS UTILIZADOS 52

3.3 CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA 54

3.3.1**Composição** 55

3.3.2 **Misturador – Secagem – Peneiramento** 55

3.3.3 **Prensagem uniaxial** 56

3.3.4 **Prensagem isostática** 57

3.3.5 **Sinterização** 58

3.3.6 **Polimento das Cerâmicas** 59

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS 60

3.4.1 **Densidade e Porosidade** 60

3.4.2 **Rugosidade** 62

3.4.3 **Dureza** 64

3.4.4 **Ângulo de Contato** 65

3.4.5 **Microscopia óptica** 67
3.4.6 **Microscopia eletrônica de varredura** 69
3.4.7 **Expansor de plasma utilizado no tratamento das cerâmicas** 70
4 **RESULTADOS E DISCUSSÕES** 77
4.1 ALUMINA ANTES E APÓS EXPOSIÇÃO AO PLASMA 77
4.1.1 **Densidade e porosidade** 77
4.1.2 **Rugosidade e ângulo de contato** 79
4.1.3 **Microscopia óptica** 81
4.1.4 **Microscopia eletrônica de varredura** 83
4.1.5 **Dureza** 86
4.2 CARBETO DE SILÍCIO ANTES E APÓS EXPOSIÇÃO AO PLASMA 87
4.2.1 **Densidade e porosidade** 87
4.2.2 **Rugosidade e ângulo de contato** 88
4.2.3 **Microscopia óptica** 89
4.2.4 **Microscopia eletrônica de varredura** 92
4.2.5 **Dureza** 96
5.**CONCLUSÕES** 99
6 **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS** 100
REFERÊNCIAS 101

1 INTRODUÇÃO

A cerâmica é produzida há cerca de 15 mil anos e, portanto, pode ser considerada o material artificial mais antigo produzido pelo homem. Os gregos na antiguidade já a caracterizavam como "terra queimada" ou “argila queimada” (ABCERAM, 2012; BARSOUM, 1997). A industrialização cerâmica, iniciou-se no momento em que o homem começou a utilizar o barro endurecido pelo fogo. Este processo de endurecimento, obtido inicialmente de modo casual; evoluiu gerando novas confecções para as cerâmicas (KINGERY, 1976a; NORTON, 1975, 1973).

Nos últimos anos, acompanhando a evolução industrial, a indústria cerâmica adotou a produção em massa. A ampliação na capacidade produtiva é garantida pela indústria de equipamentos e a introdução de técnicas de gestão, como o controle de matérias-primas, dos processos e dos produtos fabricados (RICHERSON, 2006; BLOOR, 1994). Além do aumento quantitativo, tem-se procurado desenvolver materiais cerâmicos que apresentem alta estabilidade térmica, resistência à corrosão, dureza e melhoria da condutividade elétrica. Procura-se também obter cerâmicas a partir de eficiência econômica e preservação ecológica (IZHEVSKYI, 2000a; KWON, 1991). Esse desenvolvimento constante das propriedades dos materiais cerâmicos, resultou em um grande número de aplicações tecnológicas tais como, nas indústrias de computadores, nas comunicações, na eletroeletrônica, na biotecnologia, automotivas, aeroespaciais entre outras (MARINS, 2008; PIORINO, 1999; CHIANG, 1997a; ZAVAGLIA, 1991). Dentre os vários tipos de cerâmicas, existem aquelas mais macias e de fácil manuseio, como as derivadas de pedra sabão, também conhecida como steatite (PANZERA, 2011; CAMPOS, 2007; SILVA, 2003). De outra forma, cerâmicas tais como alumina (Al_2O_3) e carbeto de silício (SiC), são consideradas cerâmicas duras (ROCHA, 2008; GODOY, 2008).

As dimensões das cerâmicas podem ser da ordem de nanômetros até micrometros. Métodos ou processos que envolvem vácuo e descargas elétricas para a deposição são usados para produção de cerâmicas nanométricas (ERCENK, 2011; CESCHINI, 2008; RICCIARDI, 2006). As cerâmicas nanométricas, com baixíssimas espessuras e consideradas como filmes finos, podem ser obtidas de cerâmicas espessas, da ordem de milímetros, ou de reações químicas entre minerais metálicos ou não, e gases reativos, mantidos a baixa pressão e sujeitos a descargas elétricas (BULOU, 2009; BASA, 2009; KANEKOA, 2005; CHEN, 2004). Neste caso, a tecnologia de plasma é empregada para a síntese de material cerâmico. Por outro lado, o plasma também pode produzir cerâmicas espessas, da ordem de milímetros,

através da utilização de “spark” plasma (CHAIM, 2007; SHEN, 2006). Além de ser um meio para produzir cerâmicas o plasma também é utilizado para a modificação superficial de amostras cerâmicas de dimensões da ordem de nanômetros até micrômetros (XIEM, 2009; SYED, 2005).

Modificações em superfícies cerâmicas podem alterar principalmente sua molhabilidade, morfologia de superfície, e outras características que as tornam muito atrativas tecnologicamente (BARLAK, 2009, 2007; PANDIYARAJ, 2008; HUSEIN, 2002), principalmente nas industrias de biomateriais, como implantes bucais e outros (MENDONÇA, 2008; GUEHENNEC, 2007; WEBSTER, 2001).

Estas últimas, dependendo de sua confecção, podem resistir a impacto balístico e também apresentar excelente uso aeroespacial (SANTANA, 2010; MARINS, 2008; LASALVIA, 2005; NORMANDIA, 2004; ADAMS, 2002), como por exemplo revestindo partes de aeronaves que são sujeitas a baixas pressões quando em movimento e eventuais colisões com partículas energéticas no meio onde estejam sobrevoando, podendo receber inclusive ação de plasmas acima e fora da atmosfera terrestre. Há poucos anos, foi desenvolvido um equipamento conhecido como expansor de plasma (MACHIDA, 1998), que inicialmente foi utilizado no tratamento de superfícies de polímeros depositados a plasma (RANGEL, 2012, 2005), e cuja energia de interação íon-matéria é da ordem de poucas dezenas de eletronvolts. Assim, embora a energia não seja tão alta este trabalho tem por objetivo investigar as alterações superficiais em materiais como cerâmicas de Al_2O_3 e SiC promovidas pela ação do expansor de plasma ao se utilizar o nitrogênio como gás de partida.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 CERÂMICA

A palavra cerâmica tem origem em *keramos* do grego que significa oleiro ou olaria. Por sua vez, *Keramos*, deriva do sânscrito e quer dizer "queimar". Assim, os antigos gregos aplicavam este termo quando mencionavam um "material queimado", barro ou argila queimada, provavelmente referindo-se aos primeiros objetos cerâmicos produzidos tais como jarros, pratos e tijolos feitos de barro que necessitam de calor para obtenção de uma forma moldada permanente. A argila ou barro corresponde a partículas do solo terrestre com diâmetros menores que 5 μm. Estas partículas se caracterizam pela presença de minerais argilosos misturados com quantidades variadas de resíduos orgânicos, ou detritos inorgânicos, sobretudo de quartzo (óxido de silício, SiO_2).

As ligações interatômicas nas cerâmicas podem ser de três tipos: iônicas, predominantemente iônicas com alguma natureza covalente (exemplo o óxido de alumínio e óxido de magnésio) ou totalmente covalentes (exemplo o carbeto de silício e nitreto de boro) (BARSOUM, 2003a; CALLISTER, 2008).

Atualmente, a cerâmica é um nome coletivo que engloba um grande número de materiais e sua definição precisa é quase impossível (FERRANTE, 2002). As cerâmicas de uma forma geral podem ser definidas como compostos que são formados pela aplicação de calor, e às vezes calor e pressão, constituídas de pelo menos um metal e um elemento não metálico sólido, ou um não metal, ou uma combinação de pelo menos dois elementos sólidos não metálicos, ou a combinação de pelo menos dois elementos sólidos não metálicos e outro elemento não metálico (BARSOUM, 1997; NORTON, 1973). Segundo a Associação Brasileira de Cerâmica (ABCeram) as cerâmicas compreendem todos os materiais inorgânicos, não metálicos, obtidos geralmente após tratamento térmico em temperaturas elevadas (ABCERAM, 2012).

Além de serem refratárias, isto é, possuírem a propriedade de não se deformar e nem se alterar quimicamente mesmo quando submetidas a altas temperaturas, as cerâmicas apresentam outras interessantes características que possibilitaram aplicações variadas desde a Antigüidade. Como resultado destas propriedades, os materiais cerâmicos são utilizados em um grande número de aplicações e, comumente, são divididos em dois grandes grupos: as *cerâmicas tradicionais* que incluem cerâmicas de revestimento como ladrilhos, azulejos, vasos e tijolos, e as *cerâmicas avançadas* ou de *engenharia* com aplicação em computadores,

indústrias de comunicação, ferramentas de corte para usinagem, tijolos refratários para fornos, área aeroespacial e eletroeletrônica em geral (CHIANG, 1997a; ZAVAGLIA, 1991).

As principais etapas envolvidas no processamento de materiais cerâmicos são descritas na figura 1.

As matérias primas inicialmente passam por um processo de caracterização e posteriormente por processos de mistura e moagem, visando uma homogeneização do material. Em seguida ocorre a etapa de conformação, onde se procura dar ao material cerâmico a forma mais próxima do produto final (SHACKELFORD, 1992). Desta maneira os métodos para conformação de peças cerâmicas seguem basicamente as seguintes classificações: conformação plástica, extrusão, prensagem, injeção, técnicas colodais e colagem de barbotina.

Figura 1 – Principais etapas usualmente envolvidas no processamento de materiais cerâmicos (PANDOLFELLI, 2000).

De acordo com o processo e o objetivo deve-se ter uma preparação diferenciada dos grãos nas fases de mistura e moagem. A conformação de massa plástica é um dos métodos mais antigos de conformação de argilas, sendo efetuada de maneira manual, como na fabricação de vasos, assim como é feito em cerâmicas primitivas ou em tornos de oleiro (NORTON, 1975).

Na conformação por extrusão emprega-se uma massa na forma de uma pasta plástica

que é forçada através de um molde para formar uma coluna contínua, a qual pode ser cortada em comprimentos apropriados. Essa técnica pode ser utilizada para a confecção de tubos, tijolos furados, manilhas, etc. A extrusão pode ser executada comumente por pistão, marombas e injeção (NORTON, 1975).

A prensagem a seco é o método no qual as partículas das matérias primas são comprimidas até um volume muito pequeno, através da aplicação de pressão, obtendo-se dois efeitos: empacotamento e agregação de partículas. Este método é usado na fabricação de pequenos isolantes elétricos, ladrilhos, azulejos, telhas e tijolos refratários (NORTON, 1975; ZAVAGLIA, 1991).

Na conformação por injeção o material cerâmico é adicionado a um polímero termoplástico e por meio de uma injetora aplica-se a massa fundida em um molde metálico, obtendo-se a peça conformada após o resfriamento.

As técnicas coloidais envolvem geralmente a preparação de colóides que são vertidos em moldes porosos ou impermeáveis. Dentre estes processos temos o processo de colagem (slip casting) que consiste essencialmente em verter uma suspensão coloidal, (*barbotina)* em um molde seco de gesso, o qual absorve líquido. Após a formação de uma camada com a espessura desejada, a barbotina restante é drenada e o molde é removido. Nesse ponto tem-se a peça verde (não queimada) que possui baixa resistência mecânica. Aplica-se em cerâmicas artísticas e em peças grandes da indústria de encanamentos industriais e sanitários, grandes recipientes e para blocos de revestimento de tanques industriais (VAN VLACK, 1973a).

Existem também as técnicas chamadas de conformação direta, nas quais os moldes são impermeáveis. Ao ser vertido em moldes impermeráveis isto permite um melhor domínio da contração durante a sinterização e das dimensões finais dos corpos-de-prova (LYCKFELDT, 1998; NORTON, 1973a). Outra técnica de conformação é a que utiliza amidos como agente ligante e elemento formador de poros, denominado de conformação por consolidação com amido (*starch consolidation*) (CAMPOS, 2001; MARINS, 2003, 2008; SANTOS, 2002).

Neste trabalho utilizou-se o método de conformação por prensagem uniaxial, seguido por prensagem isostática, para obter-se uma maior densificação final da cerâmica.

Após a conformação da cerâmica, segue o processo de **secagem** que é muito importante principalmente para as peças confeccionadas por conformação hidroplástica e colagem. Nos produtos fabricados por prensagem a seco é menor a importância devido à pequena quantidade de água. O tempo de secagem deve ser determinado a fim de que se evite danificar a peça com trincas ou empenamento, decorrentes das variações de volume (VAN VLACK, 1973b; SANTANA, 2010).

Depois de secos os produtos são normalmente queimados a temperaturas entre 700 e 1800 ºC, de acordo com a composição e as propriedades desejadas. Este processo é conhecido como **sinterização**, e visa aglomerar as partículas formando uma massa coerente (SILVA, 1998a). A sinterização provoca várias alterações no produto cerâmico, entre elas pode-se destacar (SILVA, 1998b; VAN VLACK, 1973c): redução na área específica total; redução do volume aparente total (densificação) e aumento na resistência mecânica.

O processo de sinterização é uma das etapas principais do processamento de materiais cerâmicos e de extrema importância para a metalurgia do pó. É um processo de conformação a altas temperaturas, em que as partículas unem-se em um grande agregado (PALLONE, 1995).

A sinterização pode ocorrer da metade a dois terços da temperatura de fusão, o suficiente para causar difusão atômica ou fluxo viscoso (REED, 1995). Até que se atinja essa temperatura várias etapas podem ocorrer tais como secagem, vaporização de água, decomposição de materiais orgânicos, pirólise de aditivos orgânicos, mudanças no estado de oxidação de íons e calcinação de carbonatos ou sulfatos. Os processos cerâmicos a altas temperaturas são, em geral, controlados pelas propriedades do material compactado inicialmente, tais como sua composição, densidade, porosidade, homogeneidade, tamanho e forma das partículas e pelos parâmetros de sinterização tais como a atmosfera, pressão e temperatura, incluindo as taxas de aquecimento e resfriamento (OLIVEIRA, 1995; SCHNEIDER, 1991; KINGERY, 1976a).

A sinterização pode ser definida como a diminuição, em número e tamanho, dos poros entre as partículas iniciais.

Durante a sinterização ocorre a retração do corpo combinada com crescimento e formação de fortes ligações entre partículas adjacentes (LEE, 1996). Desta forma, dependendo de como irá se deslocar esse material durante a sua sinterização é que indicará como será a fase de sinterização sólida ou líquida conforme figura 2 (BARSOUM, 2003b; ISHIZAKI, 1998a; KINGERY, 1976b).

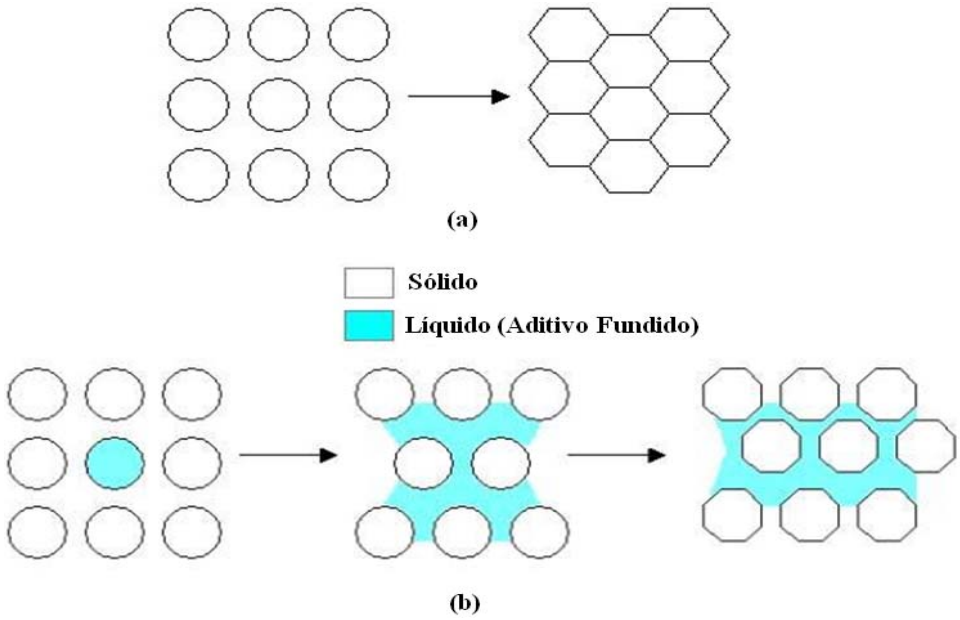


Figura 2 – Sinterização por fase sólida (a) e por fase líquida (b) (BARSOUM, 2003b).

Existem várias formas de classificar as cerâmicas: pela sua composição química, em óxidos, carbetos, nitretos e óxinitretos; pela origem minerológica, em quartzo, bauxita, mulita, apatita, zircônia entre outros; e pela forma de processamento cujas etapas envolvidas estão descritas na figura 1 e definem a última forma de classificar as cerâmicas. Esta maneira de classificar também é citada em (ASKELAND , 1994).

O controle das propriedades é de extrema importância para que o material seja utilizado na devida aplicação. Por exemplo, as cerâmicas porosas, por apresentarem propriedades, como: baixo coeficiente de expansão térmica, elevada capacidade calorífica e reduzida condutividade, estes materiais cerâmicos porosos são ideais para situações que demandam severos gradientes de temperatura. Incluem-se nesta categoria os filtros para aerossóis, os isolantes térmicos e os componentes para veículos espaciais. Entretanto, a porosidade traz conseqüências negativas para a resistência mecânica das amostras, podendo conduzir a uma fratura catastrófica do material quando em serviço. A utilização de materiais como, por exemplo, o carbeto de silício e a adoção de um processo de conformação adequado melhoram as propriedades mecânicas destas cerâmicas e assim, originam materiais porosos de alto desempenho (SANTANA, 2010). Assim daremos destaque maior a sinterização e a composição química.

2.1.1 **Sinterização por fase sólida**

O processo de sinterização na fase sólida dá-se por movimento atômico, que elimina a

alta energia superficial associada ao pó não havendo qualquer tipo de líquido presente na estrutura. O transporte de matéria é operado por deformação e difusão na fase sólida, única fase presente. Neste tipo de sinterização, o sistema é mais simplificado, isto é, o de menor número de variáveis a considerar. Pode haver deslocamento de átomos ou partículas inteiras por deslizamento ou por rotação, propiciando a densificação com o aumento da área de contato das partículas e o maior empacotamento do material. Existem três estágios presentes durante a sinterização por fase sólida após a adesão das partículas: inicial, intermediário e final.

Na tabela 1 (ISHIZAKI, 1998b; RICHERSON, 2006) e na figura 3 (LEE, 1996) ilustram-se detalhes destes estágios.

Tabela 1 – Estágios do processo de sinterização por fase sólida (ISHIZAKI, 1998b; RICHERSON, 2006).

Estágios	Descrição
1 - Adesão	-Contato entre partículas;
2 - Estágio inicial	-Formação do pescoço; -Redução da porosidade aberta, especialmente dos poros estreitos;
3 - Estágio intermediário	-Crescimento do pescoço e grãos; -Alta contração; -Os poros mudam sua forma para esferóides; -Poros abertos desaparecem, dando lugar aos poros fechados;
4 - Estágio final	-Migração das fronteiras de grãos deixando os poros esféricos isolados.

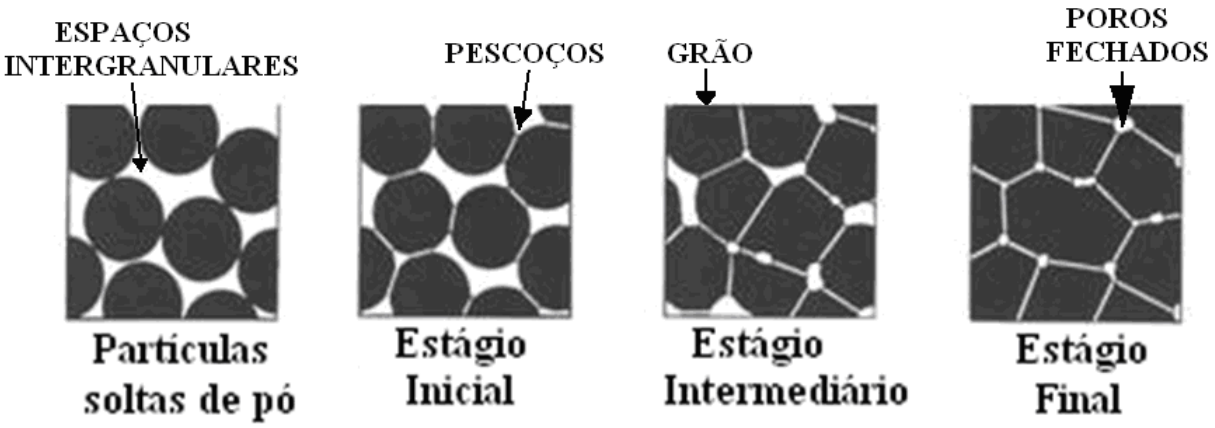


Figura 3 – Estágios da sinterização no estágio sólido (LEE, 1996).

2.1.2 **Sinterização por fase líquida**

A sinterização via fase líquida envolve um líquido coexistente entre as partículas sólidas

durante algumas partes do ciclo térmico (SILVA, 1998c). Esta fase líquida surge devido ao ponto de fusão menor de um dos componentes do sistema ou pode ser resultado de uma reação entre eles. A ocorrência desta fase líquida é a maior diferença entre os dois tipos de sinterização, e tem papel decisivo na determinação dos mecanismos e do aspecto final da estrutura sinterizada. Em termos gerais, pode-se dizer que, em comparação à sinterização em fase sólida, este tipo de sinterização é mais rápido e fecha a estrutura mais facilmente (CHIANG, 1997). As características físicas e químicas dos componentes são de grande importância para sinterização, pois alteram as propriedades do material resultante. Afetam a densificação durante a sinterização por via líquida (VIEIRA, 1983): as fases formadas devido a composição química durante o processo termicamente ativado; a granulometria e forma de partículas do pó inicial; a difusão e a homogeneidade do material particulado devido a influência na formação de aglomerados de partículas e/ou poros.

Na sinterização com fase líquida, têm-se três estágios bem definidos: rearranjo de partículas, solução-precipitação e coalescência. Na tabela 2 (BELTRÃO, 2005; SILVA, 2008) e na figura 4 (KWON, 1991) ilustram-se detalhes destes estágios.

Tabela 2 – Estágios da sinterização em presença de fase líquida (BELTRÃO, 2005; SILVA, 2008b).

Estágios	Descrição
1. Rearranjo de partículas	-Formação de um fluxo viscoso que "molha" a superfície das partículas; -Junção das partículas por pressão capilar; -Existência de pequena densificação
2. Solução-precipitação	-Dissolução de pequenas partículas sólidas no líquido, elevando o volume da fase líquida; -Precipitação nas superfícies sólidas de partículas grandes; -Alteração da geometria das partículas em decorrência do contato partícula-partícula; -Crescimento de grãos
3. Coalescência	-Redução do tamanho dos poros; -Densificação da estrutura sólida

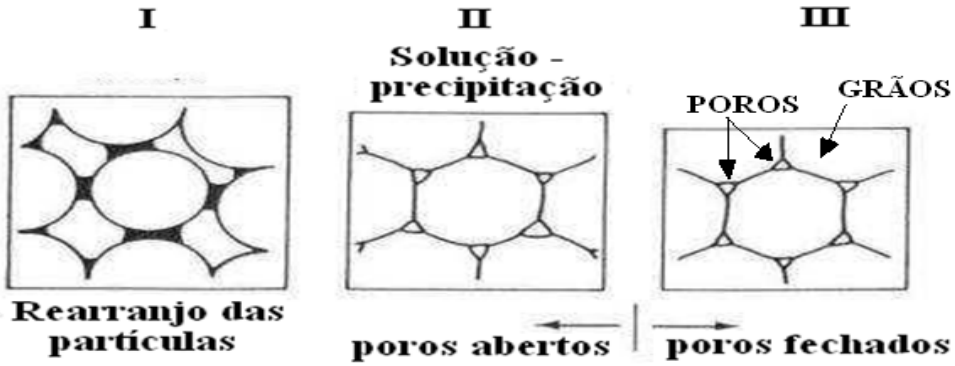


Figura 4 – Esquema de uma microestrutura típica e os tamanhos dos poros durante os três estágios da sinterização no estágio líquido (KWON, 1991).

2.1.3 **Ligações químicas nas cerâmicas**

Nos materiais cerâmicos, predominam as ligações fortes do tipo iônicas, embora, em alguns casos, estejam também presentes ligações covalentes. Estas ligações fortes são responsáveis pelo elevado ponto de fusão, resistência mecânica, à corrosão e ao desgaste exibido por estes materiais.

2.1.3.1 **Cerâmicas com ligações iônicas**

As cerâmicas iônicas são, tipicamente, compostos químicos de um elemento metálico (eletropositivo) e um elemento não-metálico (eletronegativo), como, por exemplo, o óxido de alumínio ou alumina (Al_2O_3) (ASHBY, 1991). Nas cerâmicas iônicas, os átomos formam arranjos espaciais característicos de forma a conseguir o maior empacotamento possível entre átomos de cargas de sinais diferentes, sem que átomos de cargas de mesmo sinal se aproximem. Alguns arranjos estruturais comumente encontrados neste tipo de cerâmicas estão mostrados na figura 5. De uma maneira geral, todas as cerâmicas iônicas podem ser descritas como possuindo estruturas densas do tipo cfc (cúbico de face centrada) ou hc (hexagonal compacta) com os íons dispostos nos interstícios octaédricos ou tetraédricos, de forma a haver um balanço de cargas, com resultante total nula.

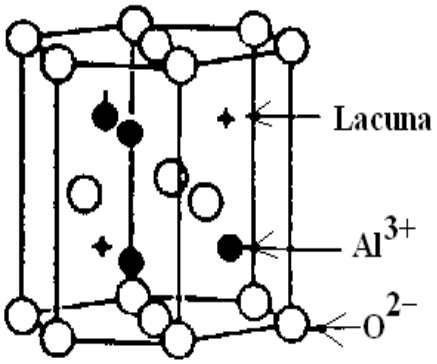


Figura 5 - Estrutura comumente encontrada na cerâmica iônica de Alumina Al_2O_3 com empacotamento HC de oxigênio com Al em dois terços dos interstícios octaédricos (ASHBY, 1991).

2.1.3.2 **Cerâmicas com ligações covalentes**

As cerâmicas covalentes são, tipicamente, compostos químicos de dois elementos não-metálicos, como a sílica (SiO_2), o nitreto de silício (Si_3N_4) e o carbeto de silício (SiC), ou constituídos por elementos simples, como o diamante (C) (ASHBY, 1991). Nestes materiais, como os átomos se ligam por meio de ligações covalentes, é a direcionalidade destas ligações que vai deteminar o arranjo estrutural mais estável para estes materiais, os quais são, em sua maioria, pouco densos. A figura 6 mostra o arranjo estrutural básico de algumas cerâmicas covalentes. No caso do diamante, figura 6 (a), cada átomo de carbono, no centro de um tetraedro, está ligado a quatro outros, situados nos vértices. Um arranjo semelhante é observado para a estrutura do SiC. Neste caso, cada segundo átomo de carbono, na estrutura do diamante, foi substituído por um átomo de silício, como mostrado na figura 6b. A figura 6c. mostra, esquematicamente, a estrutura da sílica cúbica, na qual se observa um tetraedro de $(SiO_4)^{4-}$ em cada posição ocupada por átomos de carbono na estrutura do diamante.

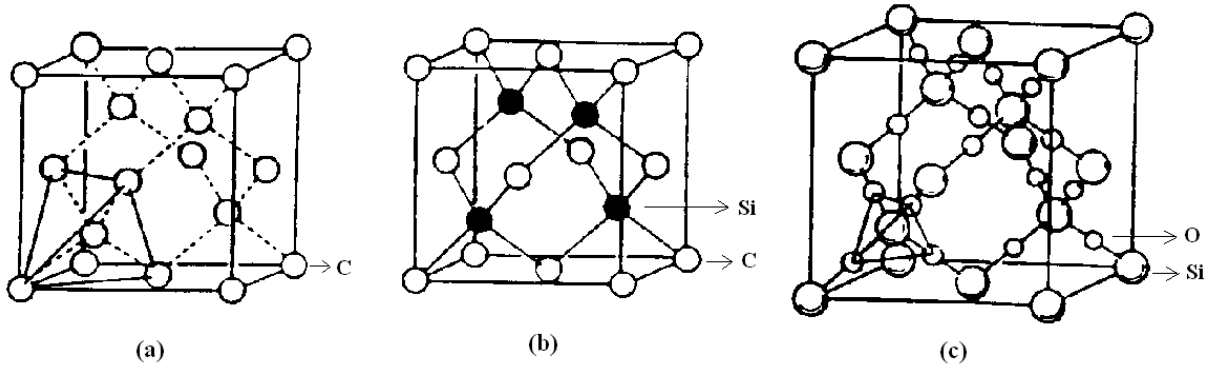
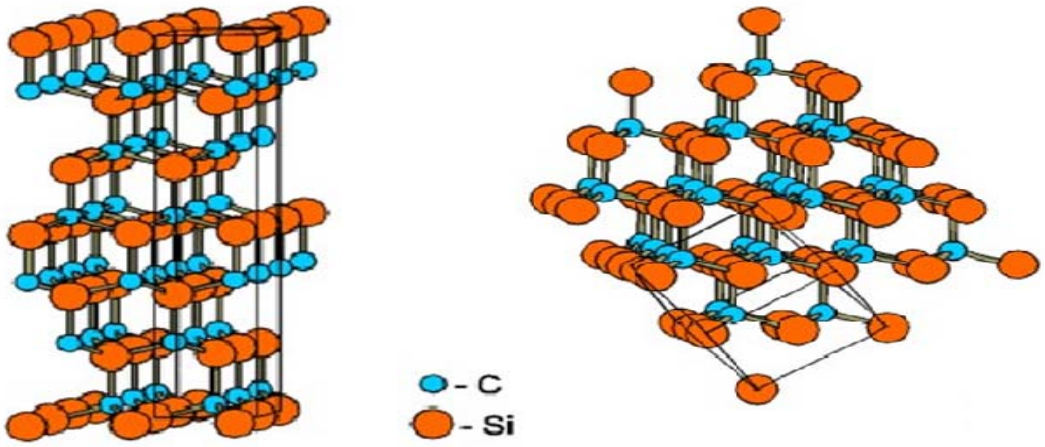


Figura 6 - Estruturas comumente encontradas nas cerâmicas covalentes. a) estrutura cúbica do diamante; b) estrutura do carbeto de silício; (c)Sílica cúbica: a estrutura cúbica romboédrica com um tetaedro de SiO_4 em cada sítio atômico (ASHBY, 1991).

2.2 O CARBETO DE SILÍCIO

O carbeto de silício (SiC), também chamado de carborundum, é um composto químico de silício e carbono. É um material cerâmico de grande importância devido a uma combinação de características tais como boa condutividade térmica e elétrica, alta resistência à oxidação, resistência às altas temperaturas, resistência ao desgaste e boa resistência ao impacto (SANTANA, 2010; ETTMAYER, 1994). Essas propriedades são em grande parte determinadas pelas fortes ligações covalentes entre os átomos de silício e carbono (SHAFFER, 1991; TREIBACHER, 2011; AULT, 1993). É mais comumente usado como um composto sintético abrasivo, mas ocorre na natureza na forma de mineral muito raro, chamado moissanite. Os grãos de SiC podem ser agregados por sinterização formando uma cerâmica muito densa (MARINS, 2008; ETTMAYER, 1994). O carbeto de silício tem suas ligações químicas predominantemente covalentes, aproximadamente 88 % e 12 % iônicas, sendo a distância entre os átomos de C e Si de aproximadamente 1,89 Å. Entre as centenas de diferentes estruturas apresentadas pelo carbeto de silício (polítipo), em função da estabilidade, somente duas fases cristalinas são utilizadas (IZHEVSKYI, 2000a): a fase cúbica, referida como β-SiC (estável até 2000°C) (KAPLAN, 1995) e a fase não-cúbica (hexagonal ou romboédrica), designada α-SiC (estável até 2300°C) (MANSiC, 2012), conforme figura 7 (RIBEIRO, 2001; MARCHI, 2003; BLOOR, 1994).

A densidade das peças sinterizadas de carbeto de silício pode variar de 3,166 a 3,249 g/cm^3, em temperatura ambiente, dependendo do método de sinterização e do polítipo presente (REED, 1995; HWANG, 2006). O SiC existe em pelo menos 70 formas cristalinas que são alterações na seqüência de empilhamento das camadas atômicas sem provocar uma variação na estequiometria.



(a) (b)

Figura 7 - O SiC exibe duas formas cristalinas: (a) α-SiC (fase hexagonal ou romboédrica), (b) β-SiC(fase cúbica) (RIBEIRO, 2001; MARCHI, 2003; BLOOR, 1994).

Com o aumento do uso de SiC, diversas pesquisas tem sido feitas para melhorar a densificação deste material com uma diminuição da porosidade entre os grãos durante a sinterização. A utilização de aditivos normalmente óxidos (HARRIS, 2001; HARRIS, 1995; IZHEVSKYI, 2004) durante a fase de sinterização, para criar uma fase líquida, tem melhorado a densificação e diminuído a temperatura e pressão necessárias para implementar esse processo (PROCHAZKA, 1999). Entre estes aditivos óxidos os mais utilizados são o óxido de alumínio, o óxido de ítrio, as combinações entre esses que forma o YAG (Yttrium Aluminium Garnet), e as combinações entre óxido de alumínio e terras raras (YAN, 1987). A temperatura nessa fase líquida de sinterização é da ordem de 1950°C e forma-se a estrutura β-SiC (fase cúbica).

Como propriedades mais importantes das cerâmicas à base de carbeto de silício, destacam-se (IZHEVSKYI, 2000a): baixa massa específica; alta resistência mecânica, principalmente a temperaturas superiores a 1100ºC; alta dureza (somente inferior à do diamante, carbeto de boro e nitreto de boro); altas resistências térmica e mecânica; alta resistência a choque térmico, resultado de uma combinação de baixa expansão térmica e moderada condutividade térmica; alta resistência à abrasão, à oxidação e à corrosão; alto grau de estabilidade volumétrica mantida em uma larga faixa de temperaturas; extremamente estável não apresenta corrosão mesmo em algum meio ácido, como HCl, H_2SO_4, HF ou HF + HNO_3 (SOMIYA, 1991).

Tem sua aplicabilidade como abrasivo em pedras de esmeril e lixas de papel, na forma de fibras em compósitos como reforço, em superfícies para aumentar a resistência ao desgaste, em mancais, partes de turbinas e motores, em blindagem aeroespacial, em eletrônica

de semicondutores de potência, como revestimento de metais e outras cerâmicas a alta temperatura, evitando a oxidação, etc (ASHBY, 1991).

2.3 ÓXIDO DE ALUMÍNIO

Conhecido por alumina e expressa por Al_2O_3 é um material cerâmico bastante utilizado na forma sinterizada. É um componente da bauxita, que é o principal minério de alumínio industrial, e sendo purificado em oxido de alumínio por meio do processo Bayer (SAMPAIO, 2005).

Este processo é constituído por Al_2O_3, Fe_2O_3 e SiO_2 sendo esses compostos purificados através da reação química dada na expressão 1:

$$Fe_2O_3 + Al_2O_3 + SiO_2 + 3H_2O + 2\,NaOH + Calor \rightarrow Fe_2O_3 + 2NaAl(OH)_4 + Si(OH)_6^{-2} \quad (1)$$

Nesta reação o Fe_2O_3 não é solúvel e o SiO_2 dissolve-se como silicato $Si(OH)_6^{-2}$. Em seguida filtra-se o Fe_2O_3. Quando o líquido restante se esfria, o $Al(OH)_3$ precipita-se enquanto o silicato continua em suspensão.

Então, obtém-se a alumina na reação final dada pela expressão 2:

$$2Al(OH)_3 + Calor \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O \quad (2)$$

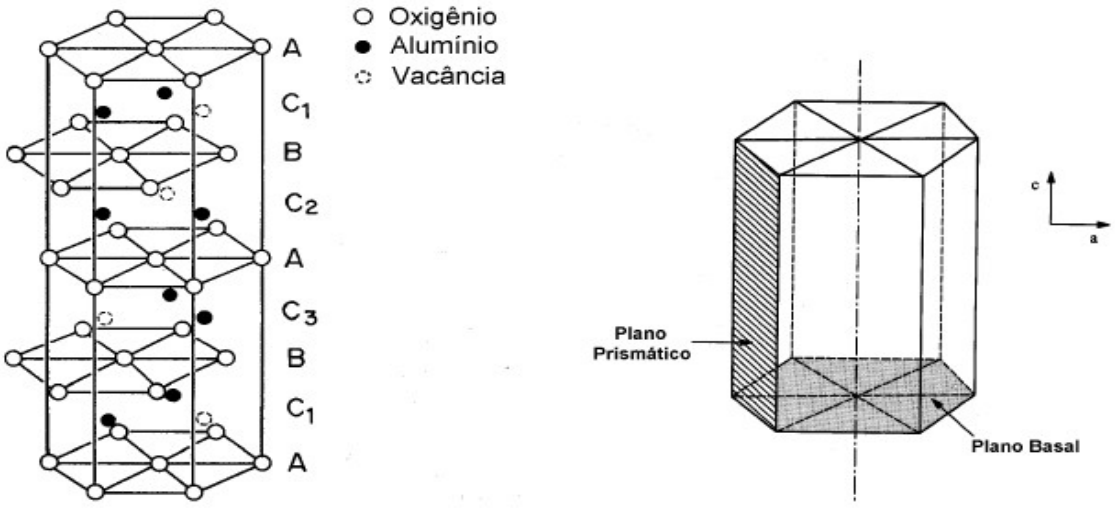
2.3.1 **Estruturas da Alumina**

A alfa-alumina (α-Al_2O_3) apresenta caráter predominantemente iônico e possui estrutura cristalina hexagonal (FERREIRA, 2001). É a mais comum de suas fases cristalográficas e termodinamicamente a mais estável. Esta se destaca pela elevada resistência ao calor, à corrosão e a esforços mecânicos. Outras fases metaestáveis são também encontradas à temperatura ambiente e são chamadas de alumina de transição cuja estabilidade ocorre devido a suas baixas energias de superfície (CASTRO, 2005).

A estrutura cristalina do corundum α-Al_2O_3 é descrita como tendo ânions O^{-2} distribuídos num empacotamento hexagonal, tendo dois terços dos sítios octaédricos ocupados por cátions de Al^{+3}, ficando desta forma rodeados por seis ânions O^{-2} (WEIDMANN, 1990), conforme representado na figura 8a. Os íons de oxigênio encontram-

se nas camadas A e B. Na camada C encontram-se os íons de alumínio e os sítios desocupados, vacâncias (CHAWLA, 1993). Existem apenas dois planos de escorregamento numa estrutura hexagonal, localizados no plano basal e prismático representados na figura 8b (CHAWLA, 1993).

Monocristais de alumina podem deformar-se plasticamente a partir de 1100°C por meio de escorregamento no plano basal. Em elevadas temperaturas (1700°C) pode ocorrer também escorregamento no plano prismático. Outros sistemas de escorregamento podem ser acionados quando tensões muito altas são aplicadas em temperaturas mais baixas (CHAWLA, 1993; KINGERY, 1976c; RICHERSON, 2006).



(a) (b)

Figura 8 - (a) Estrutura de célula hexagonal da α-Al_2O_3 e (b) dois sistemas de escorregamento na estrutura hexagonal (WEIDMANN, 1990).

Além da estabilidade química, devido a ligação iônica, e os poucos sistemas de escorregamento fazem com que a alumina-alfa possua dureza e módulo elástico elevados.

2.3.1.1 **Fases cristalográficas da alumina**

Normalmente, no processo de obtenção do óxido de alumínio utiliza-se como material de partida hidróxidos e tri-hidróxidos de alumínio. Conforme as expressões 1 e 2 o alumínio, o oxigênio e o hidrogênio podem formar três compostos cristalinos: Al_2O_3, AlOOH e $Al(OH)_3$.

O óxido de alumínio, única fase estável dentre as sete existentes na natureza, ocorre somente na estrutura cristalina do corundum (α-Al_2O_3). Existem duas formas cristralinas de

hidróxidos de alumínio: diásporo α-AlOOH e boehmita γ-AlOOH, e mais três formas cristalinas de tri-hidróxidos: bayerita α-$Al(OH)_3$, gibsita γ-$Al(OH)_3$ e a nordstrandita $Al(OH)_3$ (WEFERS, 1990). O diásporo e o corundum (α - alumina) são minerais conhecidos desde o início do século dezenove e a boehmita foi sintetizada pela primeira vez em 1920 (WEFERS, 1987).

A alumina ocorre também em rochas metamofórmicas, mica-xistos, calcáreos cristalinos e em pedras preciosas como o rubi e a safira (CAMPOS, 2001).

Na tabela 3 são apresentadas as diferentes formas cristalográficas da alumina e suas densidades.

Tabela 3 – Fases cristalográficas e densidades da alumina (WEFERS, 1987, 1990).

Nome / Forma Cristalográfica	Sistema Cristalino	Densidade (g/cm^3)
Diásporo / α	Hexagonal	3,98
δ	Ortorrômbico/Tetragonal	3,2
Bayerita / η	Cúbico	2,5 – 3,6
Boehmita / γ	Tetragonal	3,2
κ	Hexagonal	3,1 – 3,3
θ	Monoclínico	3,56
Gibsita / χ	Cúbico/Hexagonal	3,0

Na figura 9 mostra-se a seqüência de transformação da decomposição térmica dos tri-hidróxidos e hidróxidos de alumínio para as aluminas (WEFERS, 1990).

A partir da figura 9 pode-se concluir que a transformação depende do material de partida e que em temperaturas acima de 1050°C a única fase termodinamicamente estável é a α-Al_2O_3. Temos, portanto, que o produto final da calcinação dos hidróxidos em temperaturas acima de 1050°C é a α-Al_2O_3. O mais abundante do tri-hidróxido, a gibsita, para que seja convertida em α-Al_2O_3 são necessárias temperaturas de aproximadamente 1050°C. Esta reação acarreta uma perda de massa de 33% e um aumento de densidade de 2,42 para 3,98 g/cm^3. O entendimento das relações entre estrutura e propriedades dos hidróxidos calcinados propiciou uma rápida expansão comercial destes materiais, tornando a alumina um material abundante e de baixo custo (KINGERY, 1976c; HART, 1990).

Wilson e McConnell (WILSON, 1980) mostraram que partindo-se da boehmita a seqüência de transformação de fase da alumina de 750 à 1050°C é:

$$\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$$

Dentre as fases apresentadas na tabela 3, as que têm maior aplicação tecnológica são as fases β, γ e α. Devido a suas propriedades elétricas a alumina-beta tem grande utilização como eletrólito sólido, pois se apresenta como condutor iônico (BAKKER, 1990).

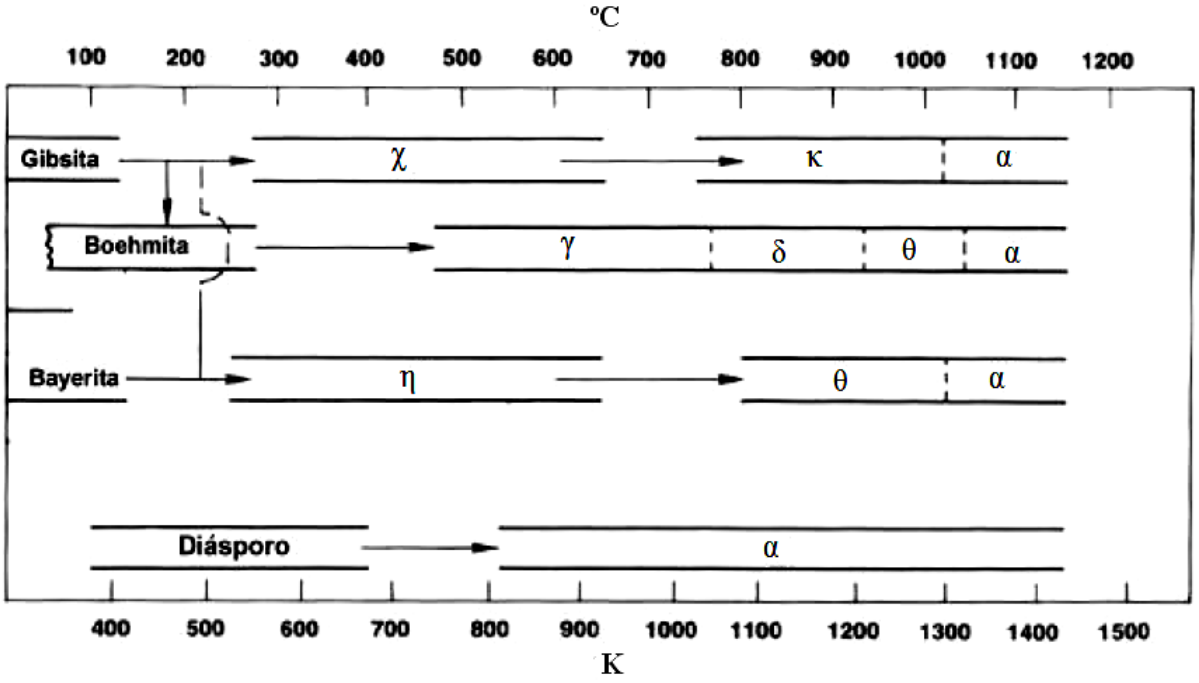


Figura 9 – Seqüência de transição das aluminas em função das temperaturas em celsius (°C) e kelvin (K) (WEFERS, 1990).

Em função de sua elevada área de superfície específica (100 – 200 m^2/g) a γ-Al_2O_3 encontra grande aplicação como catalisador (GOODBOY, 1990). A α-Al_2O_3 é utilizada em uma enorme variedade de aplicações em função de suas propriedades intrínsecas, como excelente estabilidade química, alta refratariedade e elevada dureza, permitindo sua utilização em diversas aplicações tribológicas (KATO, 1990) e como matriz de materiais compósitos. A área específica da α-Al_2O_3 pode chegar até 20 m^2/g. Comparada ao SiC, a alumina é mais pesada, possui menor resistência e rigidez, menor resistência a oxidação a altas temperaturas, sendo menos dura como abrasivo (ASHBY, 1991).

Na tribologia muitos trabalhos apontam forte influência da umidade e também da água no comportamento tribológico da alumina devido à formação de hidróxido de alumínio nas superfícies em contato (GEE, 1992; GATES, 1989). Esta reação pode ser representada na expressão 3 como:

$$\alpha\text{-}Al_2O_3 + H_2O \rightarrow 2\alpha\text{-}AlOOH \qquad (3)$$

O diagrama de equilíbrio do sistema Al_2O_3-H_2O da expressão (3) é apresentado na figura 10. Esse diagrama foi construído a partir dos resultados experimentais de Kennedy e

Neuhaus e Heide (KENNEDY, 1959; NEUHAUS, 1965). O diagrama de equilíbrio das fases Al_2O_3-H_2O mostra que a elevadas pressões os hidróxidos são estáveis, ocorrendo a formação de bayerita em baixa temperatura, e diásporo e boehmita a partir de 100°C.

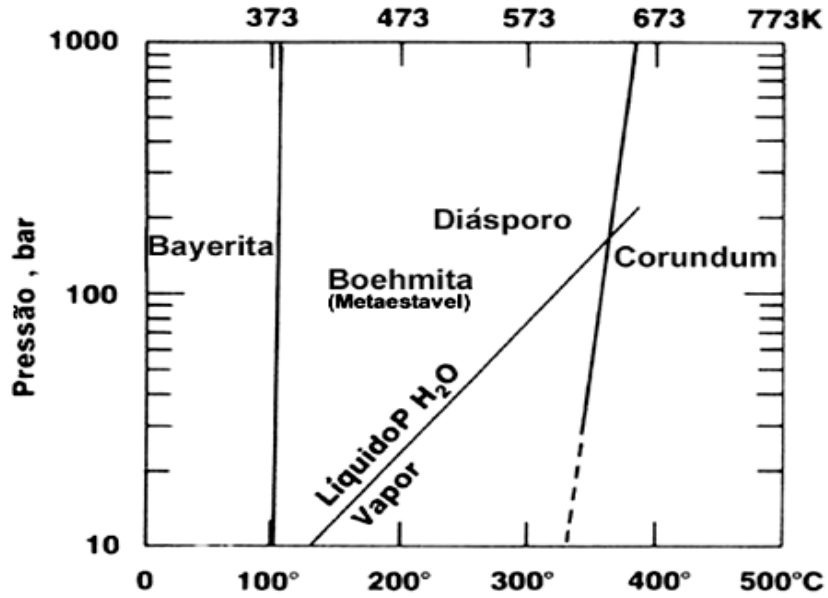


Figura 10 - Diagrama de equilíbrio Al_2O_3 – H_2O (SHAFFER, 1991; KENNEDY, 1959; NEUHAUS, 1965).

A fase β-alumina (HASEGAWA, 2007) foi descoberta no ano de 1916 como um subproduto do processo Bayer e ainda teve o mérito de ter sido a primeira forma alotrópica da alumina. As principais características deste material foram determinadas por estudos baseados na técnica de difração por raios X, durante a década de 1930. O cristal é formado por camadas paralelas e finas de alumina separadas por um plano, no qual o íon sódio está confinado. A estrutura básica e a configuração cristalina da β-alumina foram reveladas pela primeira vez pelos pesquisadores Beevers e Ross no ano de 1937.

Posteriormente, baseado em experimentos laboratoriais, foi identificada uma nova fase, que foi denominada β”-alumina. A estrutura da β-alumina está ilustrada na figura 11, na qual se pode observar que os blocos de Al^{+3} e O^{-2} formam uma estrutura similar a de um espinélio ($Mg.Al_2O_4$), resultando no “bloco espinélio” da β-alumina (VANGRUNDERBEEK, 2000).

Na figura 12 podem ser observadas as prováveis posições dos íons sódio, representados pelos círculos vazios, e os íons oxigênio representados pelos círculos cheios, na estrutura cristalina.

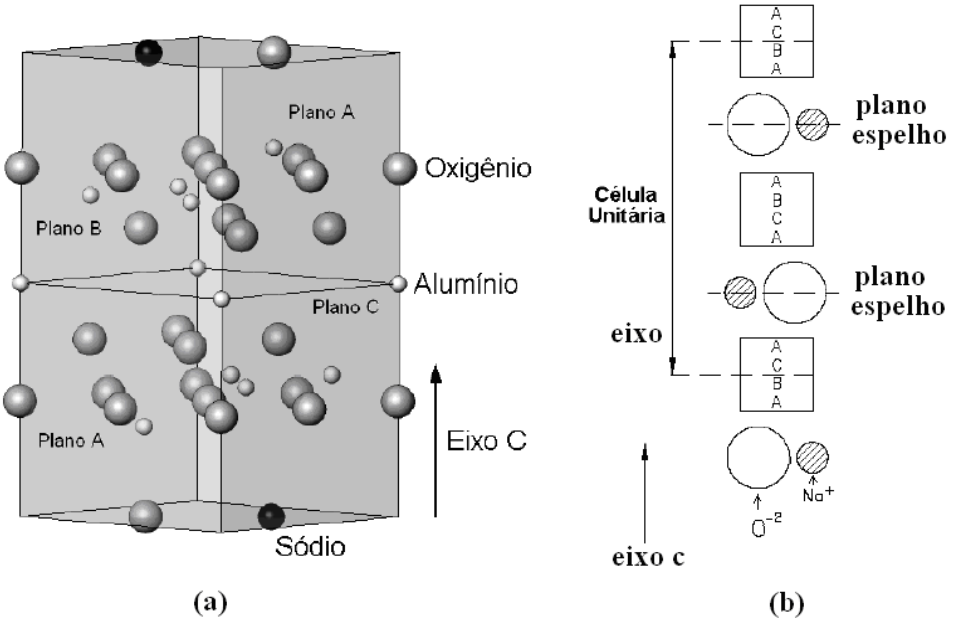


Figura 11 - (a) Ilustração do empacotamento atômico típico da β-alumina e (b) detalhe do posicionamento dos blocos tipos espinélio e dos íons de oxigênio e sódio (VANGRUNDERBEEK, 2000).

A posição ideal, conhecida como posição BR (Beevers Ross Position), está representada pelo cátion localizado entre as linhas tracejadas. A posição aBR (anti- Beevers Ross Position) é representada pelos íons sódio que ocupam os vértices do hexágono, e a última possível posição cristalográfica na qual podem estar contidos os íons de sódio, conhecido como a mO (mid oxigem position) corresponde à posição intermediária entre BR e aBR (KOIZUMI, 1999).

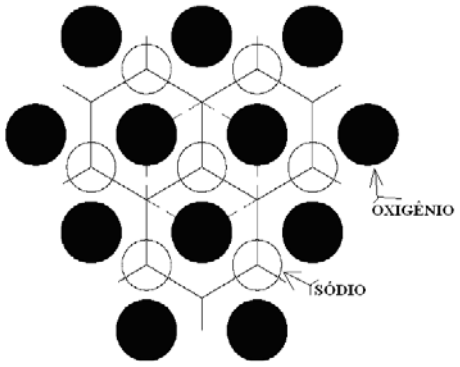


Figura 12 - Provável posição dos íons sódio e oxigênio na estrutura Na-β-alumina (KOIZUMI, 1999; LEE, 1996).

A β-alumina possui, em sua estrutura hexagonal, eixos helicoidais duplos, sendo que a fórmula estequiométrica ideal é dada por $Na_2O.11Al_2O_3$ ($2NaAl_{11}O_{17}$), formando uma célula unitária composta por dois blocos tipo espinélio. O plano de condução, perpendicular ao eixo "c", ocorre pela movimentação de íons Na^+ entre as posições BR e aBR para duas posições mO para, em seguida, ocupar posições BR e aBR novamente . Pela substituição dos íons Na^+ por outros íons, a β-alumina pode também conduzir íons do tipo lítio, prata, potássio, lantânio,

entre outros.

Porém, o sódio é o que flui com maior facilidade sobre o plano de condução sem sofrer grandes alterações de potencial elétrico.

A β-Al_2O_3 encontra aplicação como eletrólito sólido, devido às suas propriedades como condutor iônico.

2.4 ADITIVOS DE SINTERIZAÇÃO PARA O SiC

A utilização de aditivos na fase de sinterização define as características superficiais das cerâmicas de SiC (GERMAN, 1996). Uma técnica muito empregada na composição dos aditivos é a mistura desses materiais que formam pontos de fusão mais baixos evitando que ocorra decomposição da matriz de SiC (IZHEVSKYI, 2000b; ZHAN, 2002).

Na sinterização do SiC, misturas de aditivos como o Y_2O_3, Al_2O_3 e AlN, têm sido utilizadas a fim de formar uma fase líquida em temperaturas abaixo de 2000 ºC. No caso da estrutura β-SiC (fase cúbica) a fase líquida ocorre com 1950 ºC. Este valor representa uma grande vantagem, pois a densificação é obtida com um gasto menor de energia.

2.4.1 **YAG**

O Yttrium Aluminium Garnet – YAG, sendo expresso por $Y_3Al_5O_{12}$, é um aditivo de sinterização resultante da mistura de óxido de alumínio e óxido de ítrio em várias proporções (LIMA, 2007). O óxido de ítrio (Y_2O_3) está incluso entre as terras raras por ocorrer invariavelmente associado a elas e pela semelhança das características químicas. O Y_2O_3 pode ser empregado como catalisador na síntese de outros produtos químicos e na sinterização de cerâmicas especiais (THÜMMLER, 1993). A mistura de Al_2O_3 e Y_2O_3 depois de fundida resulta em YAG que irá formar a fase vítrea intergranular na matriz cerâmica de carbeto de silício (TAGUCHI, 2003). Normalmente utiliza-se de 5% a 21% em massa de YAG como aditivo de sinterização para o SiC. Podendo a composição do YAG variar de 15% a 35% de Y_2O_3 e de 85% a 65% de Al_2O_3 em massa, respectivamente (MARCHI, 2004).

2.5 SÍNTESE DO SiC

O SiC é sintetizado em escala industrial usando o método Acheson. Esta técnica envolve uma mistura de sílica e carbono e sua reação, acima de 2300ºC, é representada na

expressão 4:

$$SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO \quad (4)$$

A expressão 4 corresponde à reação global de formação do carbeto de silício, resultado de várias reações entre os compostos, tais como:

$$C + SiO_2 \rightarrow SiO\ (g) + CO\ (g) \quad (5)$$

$$SiO_2 + CO\ (g) \rightarrow SiO + CO_2\ (g) \quad (6)$$

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO\ (g) \quad (7)$$

$$2C + SiO \rightarrow SiC + CO\ (g) \quad (8)$$

O SiC na expressão (8) é então preparado, refinado e classificado convenientemente para uma variedade de aplicações. O SiC sinterizado por este processo (α-SiC) tem uma granulometria em torno de 5μm (MOREIRA, 2004). O β-SiC é produzido mantendo a mesma reação a uma temperatura em torno de 1500-1800°C. Este método com reação em fase-sólida resulta em grãos finos de β-SiC. Métodos como deposição química de vapor (CVD), usando SiH_4 ou $SiCl_4$ com hidrocarbonetos (CH_4 e C_3H_4) ou por decomposição térmica do CH_3SiCl_3, $(CH_3)_4Si$, também produzem grãos de β-SiC ultrafinos de alta pureza, e com tamanho menores que 0,1 μm (MOREIRA, 2004).

2.6 PLASMA

A palavra “Plasma” é usada para descrever macroscopicamente uma variedade de meios neutros contendo muitas interações de átomos ou moléculas ionizadas e elétrons livres que apresentam um comportamento coletivo devido às forças de Coulomb de longo alcance. Nem todas as sustâncias que contêm partículas carregadas podem ser classificadas como plasma. Para que certa coleção de partículas carregadas e neutras interagindo entre si apresente o comportamento coletivo de plasma é necessário que ela satisfaça certos critérios como neutralidade macroscópica e a blindagem de Debye (ROCHA, 2009).

A expressão “Plasma” deriva do grego e significa “alguma coisa moldada”. Ela foi aplicada pela primeira vez por Tonks and Langmuir, em 1929 (TONKS, 1929) para descrever uma região mais interna, remota de limites de um gás ionizado brilhante produzido pela descarga elétrica em um tubo eletricamente neutro.

De um ponto de vista científico, a matéria no universo conhecido é frequentemente classificada em termos de quatro estados: sólido, líquido, gasoso e plasma. Em outras palavras o ”plasma”, seria o quarto estado da matéria (BITTENCOURT, 2004).

Sobre condições de equilíbrio dinâmico, o grau de ionização e a temperatura dos elétrons num plasma, estão relacionados. Esta relação é dada pela equação de “Saha” (BITTENCOURT, 2004) relacionando o estado de equilíbrio de um gás ionizado segundo a expressão (9):

$$\frac{n_i}{n_n} = 3{,}00\,10^{27}\,T^{\frac{3}{2}}\,\frac{1}{n_i}\,e^{\left(-\frac{U}{T}\right)} \tag{9}$$

sendo:

n_i o número de partículas ionizadas por m^3,

n_n o número de partículas neutras por m^3,

T a temperatura do gás em eV

U a energia de ionização do gás dada também eV.

Plasmas em equilíbrio termodinâmico local podem ser encontrados em muitos lugares na natureza e em laboratórios. Os Plasmas também podem ser gerados por processos que aumentam o grau de ionização muitas vezes acima do valor de seu equilíbrio térmico. Existem muitos métodos diferentes de gerar plasmas, dependendo deles, o plasma pode ter alta ou baixa densidade, alta ou baixa temperatura e pode ser constante ou transiente, estável ou instável (ROCHA, 2009; LIEBERMAN, 1994).

Uma forma de se criar um plasma é aquecer um gás até ionizar. Tal aquecimento pode-se realizar por meio de um campo elétrico externo aplicado ao gás. Uma característica deste processo é que o campo elétrico aplicado transfira energia muito mais eficientemente para os elétrons do que para os íons pesados. A produção de calor é feita por aquecimento ou efeito Joule dado por P = jE, sendo j a densidade de corrente e E o campo elétrico aplicado. Como a corrente é produzida pelos movimentos de íons “i” e de elétrons “e” então a densidade total será $j = j_i + j_e$ e o efeito Joule total será dado por $P = (j_i + j_e)E$. Os elétrons são muito mais leves que os íons, então $| j_e | >> | j_i |$ e o aquecimento Joule será aproximadamente j_eE

(BITTENCOURT, 2004). Pode-se dizer que as temperaturas dos elétrons nas descargas do gás são maiores que as temperaturas dos íons, desde que a transferência de energia térmica dos elétrons para as partículas mais pesadas seja mais lenta. Isto é, a energia do campo elétrico é fornecida, principalmente, aos elétrons. Os elétrons transferem uma parte desta energia às partículas pesadas, como átomos e íons.

O mecanismo de transferência ocorre por colisões, mas a troca de energia numa colisão é pequena e a temperatura dos elétrons é maior que as partículas pesadas. O plasma criado através desta forma é de não-equilíbrio. Neste plasma os elétrons estão quentes e as partículas pesadas que são os átomos, moléculas e íons, estão frias. Os elétrons não se encontram em equilíbrio termodinâmico com o gás, apenas uma pequena porcentagem das moléculas do gás está ionizada. Os elétrons são muito rápidos, com alta energia cinética e as demais espécies de moléculas, íons e radicais livres estão com menor energia e próximas à temperatura ambiente. Assim, o plasma, como um todo, é considerado de baixa temperatura (WERTHEIMER, 1999; INAGAKI, 1996; GOLDSTON, 1995; OHRING, 1992).

O plasma frio ou descarga luminescente é uma técnica conveniente para produzir materiais e também modificar as propriedades das superfícies dos mais diversos materiais (YASUDA, 2005; YASUDA, 1985; WEIKART, 1999). Estas descargas luminescentes são formadas pela transferência de potência de um campo elétrico ou eletromagnético aos elétrons. O mecanismo desta transferência dependerá da frequência do campo de ativação da descarga (D'AGOSTINO, 1993). Este tipo de plasma apresenta baixa densidade de elétrons onde o número de partículas é menor que 10^{20} m^{-3}. Entre estes plasmas estão as descargas elétricas, como corona produzidas por tensão contínua ou pulsada, microondas, centelhas transitórias, micro descargas e descarga com barreira dielétrica (DBD) (KOGELSCHATZ, 2003; JACKONS, 1984).

Já os plasmas térmicos são geralmente criados a pressões elevadas onde as colisões entre os elétrons e as partículas pesadas do gás são muitas e a temperatura dos elétrons é aproximadamente igual à das partículas pesadas. As partículas neste plasma podem ser consideradas em equilíbrio térmico sendo a temperatura dos elétrons e íons neste gás aproximadamente iguais. O termo plasma térmico é também empregado para descrever os gases que se apresentam altamente ionizados quando aquecidos a altas temperaturas, estando esta entre 5000 e 50000 K. Em geral os plasmas térmicos são produzidos por descargas elétricas e caracterizam-se pela alta densidade das partículas da ordem de 10^{23} a 10^{28} m^{-3} e pela proximidade entre as temperaturas dos elétrons e das partículas pesadas. As espécies reativas do plasma térmico surgem devido a colisões inelásticas entre os elétrons e partículas

pesadas, enquanto a temperatura dessas espécies é resultado das colisões elásticas entre os elétrons e as partículas pesadas. Em muitos casos este plasma está também em equilíbrio químico, ou seja, existe um equilíbrio na reação de ionização onde as moléculas do gás produzem íons e elétrons e a recombinação onde duas partículas ionizadas produzem uma molécula neutra (BENISHCH, 1998).

O plasma térmico é aplicado na indústria para corte de metais, soldagem, produção de aços especiais e de metais refratários. Eles são usados também para o processamento de materiais, metalurgia, processos químicos reciclagem de alumínio, deposição de partículas em substratos, deposição de vapor químico, limpeza de superfícies, fusão de vidro, aquecimento de produtos, tratamento de lixo hospitalar, destruição de materiais tóxicos, entre outros (FERNANDES, 2002; FOURCHES, 1995; O'BRIEN, 1967).

Os plasmas também podem ser classificados quanto a sua composição química, isto é, quanto o tipo de gás utilizado no processo. Neste caso o plasma pode ser dividido em dois grandes grupos: reativos e não-reativos.

Os plasmas reativos são estabelecidos a partir de gases como N_2, O_2, SF_6, que reagem quimicamente, mas não formam depósitos em seu estado puro. Espécies ativadas da descarga interagem com átomos do material e são incorporadas em sua estrutura. Este processo pode ser acompanhado pela emissão de outras espécies, alterando, portanto a composição química do sólido exposto ao plasma. Entretanto, dependendo das condições de excitação, plasmas reativos podem promover remoção ao invés de incorporação de espécies químicas (BELKIND, 1996). A remoção de material pode ocorrer por dois processos distintos: o "sputtering" e o "etching" (CHAPMAN, 1980; NASTASI, 1996; STROBEL, 1994; D'AGOSTINO, 1993; EISELE, 1981; ELIESER, 1989; ZEL'DOVICH, 2002).

- **Sputtering -** ocorre por meio dos íons pesados do plasma com a superfície na qual eles colidem, transferindo momentum para ela e acarretando ejeção de material da mesma, na forma de espécies atômicas ou fragmentos moleculares.

- **Etching –** há uma reação química entre espécies reativas do plasma e o material alvo, formando espécies voláteis que dessorvem do alvo e são expelidos pelo sistema de vácuo.

Plasmas provenientes de descargas pinch (z e tetha) são confinados por campo magnético, gerado pela sua própria corrente, e também se mostram muito importantes do ponto de vista acadêmico e tecnológico (LEE, 2008; CHEN, 1984). Estas descargas foram

estudadas pela primeira vez em 1934 e foram denominadas de constrição de Bennett (BENNETT, 1934) em conexão com o estudo das ejeções de matéria ionizada da superfície solar e outras correntes de matéria ionizada.

Na dinâmica z-pinch, considerando coordenadas cilíndricas (r, θ, z), o campo magnético azimutal é produzido na direção θ, enquanto a corrente do plasma flui na direção de z. A interação dessa corrente com o campo magnético azimutal produz uma força que estrangula o plasma na direção radial r causando a constrição da coluna. Este efeito é chamado constritor ou pinch. A medida que o efeito constritor aumenta, a pressão cinética cresce devido a um ganho de energia cinética. Esta pressão cinética começará a concorrer com a pressão magnética. Ao atingir o raio mínimo a coluna de plasma vai se aquecendo até a pressão cinética começar a superar a pressão magnética e o raio da coluna aumentar. Este aumento no raio da coluna pode levar a destruição do confinamento (WEISBACH, 1972; ANDERSON, 1958).

Na constrição da coluna de plasma, em sua fase inicial, forma-se uma camada de corrente em forma de casca cilíndrica que passa a entrar em colapso. Para estudar este efeito é montado um modelo conhecido como "Snow-Plow" que se desprezando a resistividade do plasma este pode ser analisado através das equações da magnetoidrodinâmica (MHD) ideal para um fluido condutor (BITTENCOURT, 2004).

Esta camada de corrente, em forma de casca cilíndrica, ao implodir leva todo ou parte do material encontrado pela frente. Este material vai adquirindo energia cinética, convertida em energia térmica quando a coluna atinge o raio mínimo e as frentes de choque se encontram no centro da descarga.

Na dinâmica tetha-pinch, considerando as mesmas coordenadas cilíndricas (r, θ, z), o campo magnético azimutal agora é produzido na direção z, enquanto a densidade de corrente de plasma J_θ flui na direção de θ. A interação desta densidade de corrente com o campo magnético azimutal produz uma força que estrangula o plasma na direção radial r, causando a constrição da coluna, efeito este que é chamado constritor ou pinch semelhantemente ao efeito z-pinch que sofre um confinamento e compressão para o interior (VLASES, 1963).

Baseado no princípio pinch foi desenvolvido um equipamento conhecido como expansor de plasma que atua com o efeito de um z-pinch inverso, o qual foi utilizado neste trabalho.

2.7 EXPANSOR DE PLASMA

Na figura 13 mostra-se um diagrama esquemático representativo de um sistema expansor de plasma utilizado para tratamento de materiais e que funciona através de ondas de choque de plasma.

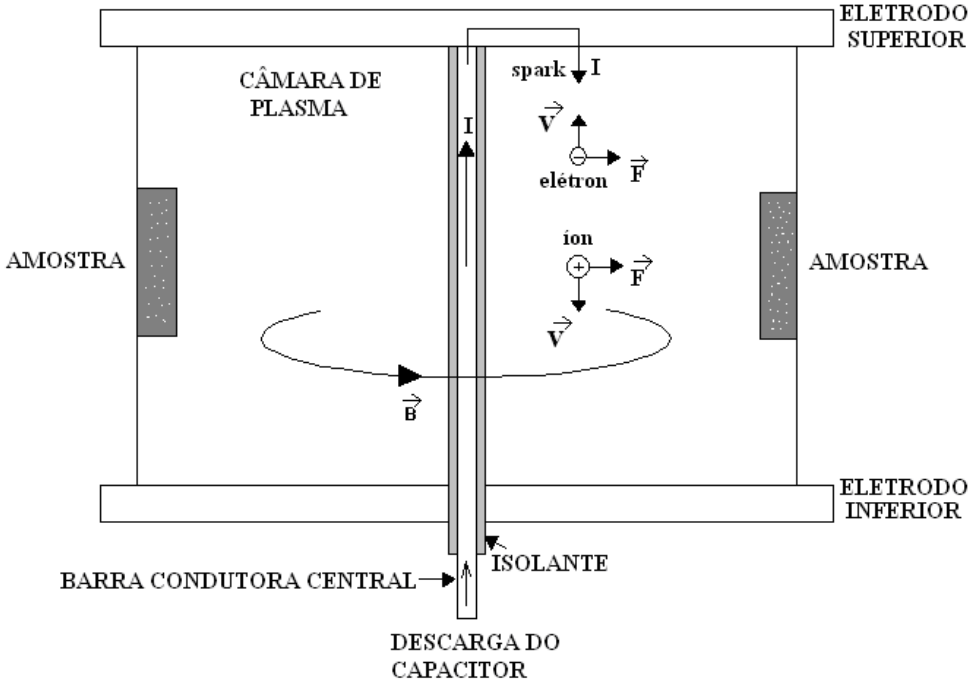


Figura 13 - Esquema de funcionamento do "Expansor de Plasma". A corrente proveniente do capacitor passa pelo condutor central e produz uma descarga elétrica tipo "spark" entre as placas dos eletrodos superior e inferior. A interação desta descarga com o campo magnético $\vec{B}$ azimutal produz sempre uma força resultante $\vec{F}$, de Lorentz, radial para fora, para os íons e elétrons do plasma, atingindo as amostras posicionadas adequadamente na parede lateral.

Nesta máquina o plasma é produzido via uma descarga elétrica entre duas placas metálicas condutoras e sob interação deste plasma, com o campo magnético, é induzida uma velocidade média de expansão "v_P" do plasma na forma de ondas de choque. Esse equipamento é conhecido também como um Z-Pinch de características inversa, porém com geometria e forma de construção apropriada para fins de processamento de materiais (MACHIDA, 1998).

Quando a descarga é estabelecida as partículas carregadas do plasma interagem com o campo magnético azimutal produzido pela corrente elétrica que flui pelo condutor central e isso gera uma força resultante de Lorentz na direção radial e para fora.

Assume-se inicialmente, no instante da descarga em t=0s, uma velocidade v_P que esteja então associada a onda de choque governada pela equação (12) e representada na figura (14):

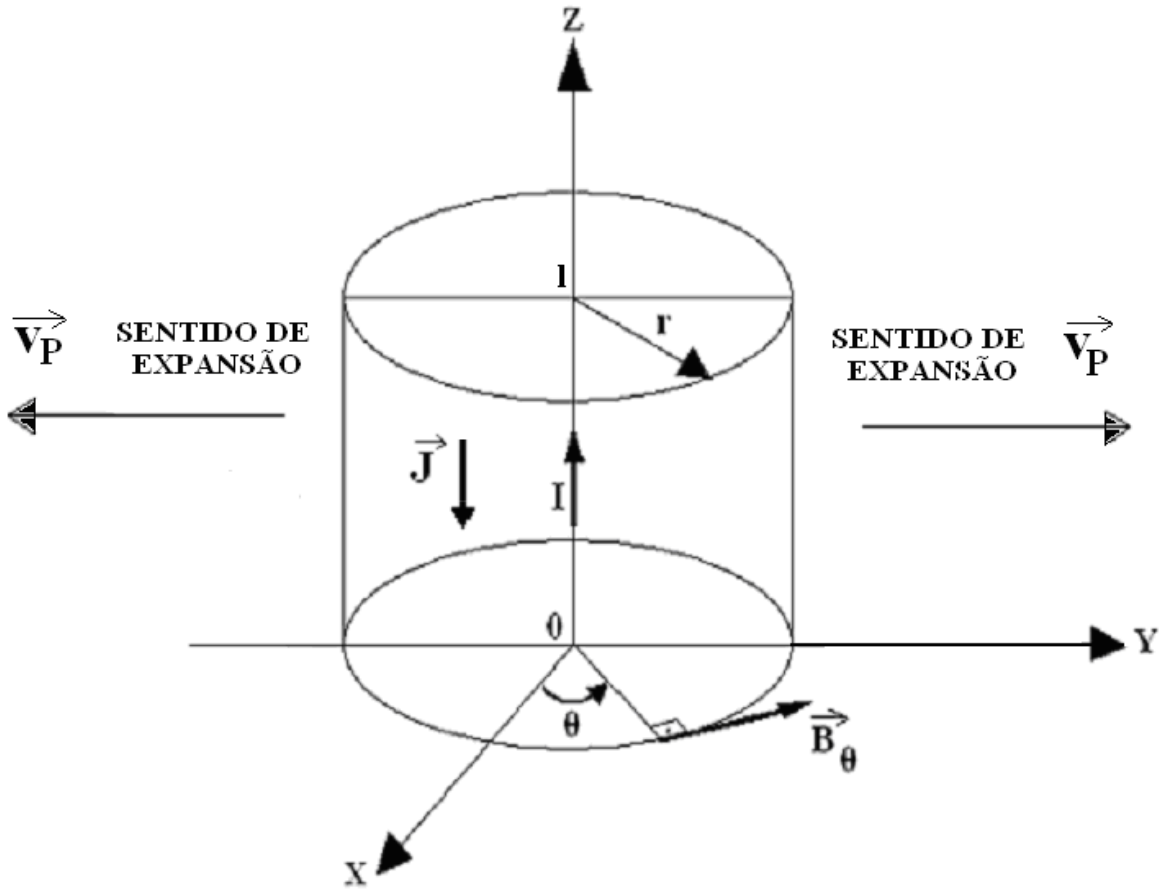


Figura 14 – Onda de choque magnética de plasma ionizado em forma de camada cilíndrica se expandindo radialmente na direção r, para fora do eixo z, com velocidade média v_P, dentro de um fluido condutor.

A pressão devido ao campo magnético que age no cilindro de plasma da figura 14 é dada pela equação (10) (BITTENCOURT, 2004):

$$p(r) = \frac{B\ (r)^2}{2\mu_0} \tag{10}$$

sendo: μ_0 a permeabilidade magnética inicial da camada cilíndrica de gás ionizado com massa m. Para este trabalho a permeabilidade magnética do gás nitrogênio utilizado é aproximadamente igual a do vácuo.

A força resultante que age na camada cilíndrica é dada pela equação (11):

$$F_{LORENTZ} = m\,a = m\left(\frac{d^2 r}{dt^2}\right) = m\frac{d}{dt}\left(\frac{dr}{dt}\right) = (p_{m\theta} - p_{mz})A_L \tag{11}$$

sendo: m a massa da camada cilíndrica ionizada de plasma.

a aceleração da massa m da camada cilíndrica ionizada de plasma.

$p_{m\theta}$ e p_{mz} são as pressões magnéticas dos campos azimutal B_θ e do campo axial B_Z.

$A_L = 2\pi rl$

r = o raio inicial do cilindro de plasma ionizado.

Considerando as teorias MHD (BITTENCOURT, 2004) e snowplow (VLASES, 1961; GREIFINGER, 1961; ANDERSON, 1958), juntamente com a interação das equações 10 e 11, tem-se a equação (12):

$$\frac{d}{dt}\left(m\frac{dr}{dt}\right)=\frac{d}{dt}\left(\rho_0\pi r^2 l\frac{dr}{dt}\right)=\frac{B^2}{2\mu_0}2\pi rl=2\pi rl(p_{m\theta}-p_{mz}) \tag{12}$$

Na equação (12), ρ_0 é a densidade volumétrica inicial de massa m da camada ionizada e l é a distância entre as placas dos eletrodos na câmara do expansor de plasma.

Após as simplificações na equação (12) chega-se a equação final de momento sob uma pressão magnética da onda de choque. Esta onda de choque se move dentro de um fluído condutor entre as placas dos eletrodos na câmara do expansor e com velocidade de expansão v_P da ordem de 10^6 cm/s.

Assume-se inicialmente, no instante da descarga em t=0s, uma velocidade v_P que esteja associada a onda de choque dada pela equação (13):

$$\frac{1}{l}\frac{d}{dt}\left(m\frac{dr}{dt}\right)=\frac{d}{dt}\left(\rho_0\pi r^2\frac{dr}{dt}\right)=\frac{B^2}{\mu_0}\pi r=2\pi r(p_{m\theta}-p_{mz}) \tag{13}$$

No instante inicial, t = 0s, quando a chave spark-gap é acionada e o capacitor C está totalmente carregado, tem-se que o campo magnético axial B_Z é nulo e a pressão magnética axial, p_{mz} também é nula. O campo de indução magnético azimutal em torno do condutor central, mostrado na figura 14, é determinado pela lei de Ampère e dado pela equação (14):

$$\oint\vec{B}(r).d\vec{l}=\mu_0 I\Rightarrow B(r)2\pi r=\mu_0 I\Rightarrow B(r)=\frac{\mu_0 I}{2\pi r} \tag{14}$$

Neste instante a máquina do expansor de plasma em funcionamento é equivalente ao modelo de um circuito elétrico RLC em série amortecido com fator de amortecimento α, tensão inicial V_0, freqüência angular w e corrente elétrica instantânea i(t), conforme equação (15):

$$i(t)=V_0\ C\ w\left[sen(wt)+\frac{\alpha}{w}\cos(wt)\right]e^{-\alpha t} \tag{15}$$

A frequência angular para este circuito RLC, com indutância L, é dada pela equação (16):

$$w=\sqrt{\frac{1}{LC}} \tag{16}$$

Sendo o circuito RLC fracamente amortecido, o fator de amortecimento α é aproximadamente zero.

Logo, na expressão (15), a função $e^{-\alpha t}$ terá aproximadamente valor unitário. A função sen(wt) será aproximadamente wt, cos(wt) terá valor unitário. Estes valores substituídos na equação (15) chega-se à equação (17):

$$i(t) = V_0 C\, w[sen(wt) + \frac{\alpha}{w}\cos(wt)]e^{-\alpha t} = V_0\, C\, w^2\, t = V_0\, C \frac{1}{LC} t = V_0 t / L \qquad (17)$$

Com as considerações feitas para t = 0s, substituindo (14) em (13), chega-se em (18):

$$\frac{d}{dt}\left(\rho_0\, \pi r^2 \frac{dr}{dt}\right) = \frac{\mu_0\, I^2}{4\pi\, r} \qquad (18)$$

Reagrupando os termos na expressão (18) chega-se em (19):

$$\frac{d}{dt}\left(r^2 \frac{dr}{dt}\right) = \frac{\mu_0\, I^2}{4\pi^2\, r\, \rho_0} \qquad (19)$$

Substituindo a expressão (17) na expressão (19) chega-se em (20):

$$\frac{d}{dt}\left(r^2 \frac{dr}{dt}\right) = \frac{\mu_0 V_0^{\,2} t^2}{L^2\, 4\pi^2 r\, \rho_0} \qquad (20)$$

Considerando a velocidade média de expansão da camada cilíndrica de plasma ionizado sendo relacionada com a direção radial r por $r = v_P.t$ que substituída na expressão (20) e reagrupando os termos obtém-se a expressão (21):

$$v_P = \left(\frac{\mu_0 V_0^{\,2}}{L^2\, 8\pi^2\, \rho_0}\right)^{\frac{1}{4}} = \left(\frac{dr}{dt}\right) \qquad (21)$$

Esta expressão (21) representa a velocidade média de expansão da onda de choque magnética radial em forma cilíndrica de raio r, tendo I_0 como corrente máxima, V_0 a diferença de potencial inicial no capacitor, ω a freqüência de oscilação de descarga relacionada a indutância L e capacitância C do circuito, μ_0 a permeabilidade magnética inicial do gás e ρ_0 a densidade volumétrica inicial do gás.

Conhecida a velocidade média v_P de expansão da onda de choque magnética e considerando um equilíbrio termodinâmico parcial local (CHEN, 1984; WEISBACH, 1972) pode-se estimar a temperatura da camada dos íons de acordo com a expressão (22):

$$\frac{1}{2} m\, v_P^{\,2} = \kappa T \qquad (22)$$

sendo: - v_P a velocidade média de deslocamento da camada cilíndrica das partículas dos íons.

- m a massa do íon na camada.
- κ a constante de Boltzmann.
- T a temperatura absoluta do gás.

A expressão (22) considera a passagem da corrente durante a descarga tendo os elétrons à frente dos íons.

Portanto a temperatura T, na expressão (22), é uma estimativa correspondente ou equivalente da temperatura do íon na camada cilíndrica relacionada com a velocidade média v_P da frente de onda.

Para cada descarga do capacitor, que em geral dura em média 50 microsegundos, obtém-se quatro ou cinco pulsos de plasma. Em média é possível conseguir 20 descargas por minuto, com aproximadamente 100 pulsos/minuto, na forma de auto ruptura, podendo ainda aumentar ou diminuir esta taxa com pulsadores programados de acordo com a pressão de trabalho do spark-gap.

O material a ser tratado deve ser posicionado dentro da câmara, de acordo com o tipo de tratamento a ser realizado. Caso se deseja tratamento com choque intenso deve-se colocar a amostra a meio caminho entre o centro e borda da câmara. Desejando um tratamento menos intenso, deve-se posicionar a amostra na borda, onde a onda de choque se transforma em onda normal com menor temperatura, porém com densidade alta. Pode-se controlar a energia de impacto das ondas de choque nas amostras posicionando-as mais próximo à barra condutora central. As amostras cerâmicas neste trabalho foram posicionadas a 3 cm de distância do condutor central.

O expansor de plasma apresenta características marcantes, tais como (MACHIDA, 1998):

- fácil construção, manuseio e custo - precisa-se basicamente de uma bomba de vácuo mecânica, placas de condutores, tubo de vidro, um capacitor de descarga rápida, uma fonte de tensão e um disparador. Para operação, se for utilizada na forma de auto ruptura, além de não haver necessidade de disparador, o tratamento será realizado automaticamente.

- grande acesso lateral - como são utilizados somente placas inferior e superior condutora, toda região lateral do tubo é livre para porta amostras, podendo inclusive tomar

formas e dimensões variadas, devendo no entanto observar a existência de vedação do vácuo.

- alta densidade e temperatura do plasma - por se utilizar método de ondas de choque as temperaturas e densidades obtidas são bastante elevadas, podendo ainda obter valores mais baixas no mesmo sistema se assim desejar.

- os eletrodos superior e inferior podem ser substituidos de acordo com a utilidade, por exemplo, ferro para nitretação de ferro ou aço, grafite para diamante etc.

- pelas características deste dispositivo anteriormente citadas e por ser um equipamento novo e inédito, ele poderá contribuir com promissoras aplicações na área de tratamento e processamento de materiais.

É importante salientar que a capacidade de produção de ondas de choque em plasma, é de conhecimento da sociedade científica há vários anos, porém a utilização do mesmo para tratamento de materiais é recente (RANGEL, 2005; VILCHE, 1991; YASUDA, 2005; WEIKART, 1999, SUCHENTRUNK, 1999).

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 MATÉRIAS PRIMAS

A escolha da matéria prima foi motivada pelas propriedades enumeradas, tais como: alta resistência a oxidação, resistência a altas temperaturas, resistência ao desgaste mecânico, boa resistência ao impacto, condutividade térmica e elétrica bem como pelos resultados obtidos por MARINS (2003 e 2008) e SANTANA (2010) em trabalhos pioneiros desenvolvidos na UNESP, campus de Guaratinguetá.

Utilizaram-se como matéria prima os seguintes materiais:

- **Carbeto de Silicio** (β-SiC): Produzido pela SAINT GOBAIN e comercializado pela MICROSERVICE, Brasil.
- **Óxido de Alumínio** (α-Al_2O_3): tipo CT-3000 LS SG, produzido pela ALMATIS, Alemanha.
- **Óxido de Ítrio** (Y_2O_3): tipo GRADE C produzido pela Hermann C. Starck (HCST), Alemanha.
- **Óxido de Magnésio** (MgO): produzido pela Merck Química, Brasil.
- **Carboxi Metil Celulose** (CMC): produzido por Changsha Basif Chemical Technology Co. LTD., China .
- **Defloculante**: tipo Denvercril BIO300, produzido pela DENVER resinas, Brasil.
- **Ligante PVal** em pó, álcool polivinílico com fórmula química $(C_2H_4O)_n$: fabricante VETEC, química fina, Brasil

3.2 CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS UTILIZADOS

Nas tabelas de 4 a 9 estão mostradas as características principais, fornecidas pelos fabricantes, de algumas propriedades físicas dos pós utilizados, destacando-se que para o carbeto de silício empregou-se a forma cristalina β-SiC e para alumina a α-Al_2O_3.

Tabela 4 – Tamanho médio das partículas, área específica e densidade, fornecidos pelo fabricante (MARINS, 2008; SANTANA 2010).

MATERIAL	Tamanho médio das partículas (μm)	Área específica (m^2/g)	Densidade (g/cm^3)
SiC Microservice	<1,0	2,52	3,33
Y_2O_3	0,9	10-16	5,0

Tabela 5 - Principais características apresentadas para o Al_2O_3, fornecidos pelo fabricante (ALMATIS, 2012).

CARACTERÍSTICAS	ESPECIFICAÇÕES
Nome químico comum ou genérico	Óxido de alumínio ou Alumina
Área específica (m^2/g)	7,80
Densidade queimada a (1540°C/1600°C)	3,91 (g/cm^3) / 3,95 (g/cm^3)
Tamanho médio das partículas / D 90%	2,0 (μm)
Tamanho médio das partículas / D 50%	0,5 (μm)

Tabela 6 - Principais características apresentadas para o MgO, fornecidos pelo fabricante (MERCK, 2012).

CARACTERÍSTICAS	ESPECIFICAÇÕES
Nome químico comum ou genérico	Óxido de Magnésio
Massa Molar	40,3 g/mol
Densidade a 25 °C	3,58 g/cm^3
Ponto de Fusão	2800 °C
Ponto de Ebulição	3600 °C (1000 hPa)
Valor de pH	10,3 (H_2O, 20 °C) (solução saturada)
Solubilidade em água	(20 °C) praticamente insolúvel

Tabela 7 - Principais características apresentadas para o CMC, fornecidos pelo fabricante (CHANGSHA, 2012).

CARACTERÍSTICAS	ESPECIFICAÇÕES
Nome químico comum ou genérico	Carboxymetilcelulose
Fórmula química	$C_6H_7O_2(OH)_2OCH_2COO_2$
Densidade a 25 °C	0,4 – 0,8 g/cm^3
Tipo	90
Valor de pH	8- 11,5

Tabela 8 - Principais características apresentadas pelo dispersante Denvercril Bio 300 (SANTANA, 2010).

CARACTERÍSTICAS	ESPECIFICAÇÕES
Nome químico comum ou genérico	Polimetacrilato de amônio
Viscosidade a 25°C	300 – 2000 (mPa.s)
Densidade a 25°C	1,14 – 1,18 (g/cm^3)
Valor de pH a 25°C	5,0 – 7,0
Conteúdo de sólidos	38,0 – 40,0%

Tabela 9 - Principais características apresentadas pelo ligante PVal em pó, álcool polivinílico (SANTANA, 2010).

CARACTERÍSTICAS	ESPECIFICAÇÕES
Sinônimos	PVA, PVal, polivinol, homopolímero de etenol
Fórmula química	$[-CH_2CHOH-]n$
Descrição física	Grânulos brancos
Viscosidade (solução aquosa a 4%, 20°C)	27 - 33 mPa.s
Valor de Ph	Solução aquosa é neutra ou ligeiramente ácida

3.3 CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Para o processamento do material particulado seguiram-se as etapas mostradas na figura 15.

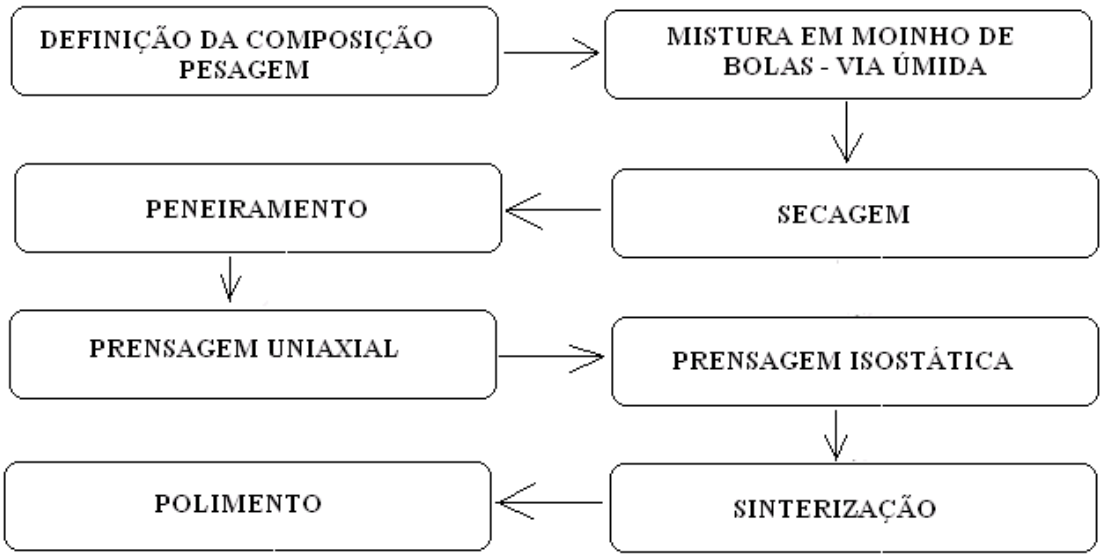


Figura 15 – Seqüência de ações para a confecção e polimento dos corpos-de-prova.

3.3.1 **Composição**

Os materiais particulados de origem nacional e importado empregados foram os β-SiC e α-Al_2O_3. Foram feitos quatro diferentes lotes de corpos-de-prova, sendo que para os de alumina dividiu-se em três conjuntos de amostras. As composições dos componentes e relação das porcentagens em massa dos aditivos utilizados foram as seguintes:

a) Carbeto de silício + 5,0 % YAG

b) Carbeto de silício + 7,6 %YAG

c) Carbeto de silício + 10,0 %YAG

d) Alumina tipo CT-3000 LS SG da Almatis + 0,15 MgO % + 0,12 % CMC

Para a preparação das amostras cerâmicas produzidas, via fase líquida, utilizou-se o aditivo YAG na mistura de 70 % Al_2O_3 e 30 % Y_2O_3. Para a preparação da alumina utilizou-se como aditivo de sinterização 0,15 % MgO e como aditivo de compactação 0,12 % de CMC.

Como dispersante foi utilizado o Denvercril Bio 300, composto basicamente de Polimetacrilato de amônio, altamente solúvel em água e capaz de reduzir a viscosidade das dispersões com pouquíssima formação de espumas. Com a finalidade de elevar a resistência do corpo cerâmico, antes da sinterização, e assim permitir um melhor manuseio da amostra, utilizou-se como elemento ligante uma solução de álcool polivinílico (PVal).

A escolha da variação de 5 a 10 % para o SiC nacional, tem como base diversos trabalhos que comparam as características mecânicas em função da quantidade de aditivos (STRECKER, 1999; KELLY, 2001; MELO, 2002; MARCHI, 2003) e também considerando o trabalho feito com SiC de fabricação nacional por Lima (2007), variando a quantidade de YAG em 5 %, 10 % e 15 %, além, do trabalho desenvolvido por Marins (2008).

3.3.2 **Misturador – Secagem – Peneiramento**

As barbotinas das amostras com β-SiC e de α-Al_2O_3 foram misturadas separadamente em um moinho de bolas por 24 horas. Em seguida, as barbotinas foram secas a temperatura de 70 a 90ºC em uma estufa e, após serem secas, foram peneiradas separadamente para desagregação de seus grãos. Esta etapa tem por objetivo garantir a homogeneidade da

dispersão das partículas. A barbotina com β-SiC foi feita em água destilada, com 50 % de líquidos e utilizando 1 % de ligante e 0,2 %, de defloculante para o β-SiC.

A barbotina com α-Al_2O_3 foi feita em água destilada, com 50 % de líquidos utilizando 0,2 %, de defloculante, 0,15 % de MgO e 0,12 % de CMC. As barbotinas de cada um destes grupos foram homogeneizadas individualmente.

3.3.3 **Prensagem uniaxial**

As amostras de SiC foram preparadas com material particulado de β-SiC e YAG em torno de 3,0 g cada componente. Para as amostras de α-Al_2O_3 e MgO foram montadas porções de material particulado contendo 3,5 g cada. Em seguida todas essas porções foram montadas, cada uma, em um molde de aço inox de camisa flutuante que confere as cerâmicas um formato de 30 mm x 4 mm x 4mm para amostras de SiC e um formato de 15 mm x 15 mm x 4mm para amostras de Al_2O_3.

Na sequência, cada molde é fechado e levado à prensa hidráulica para prensagem uniaxial, na qual utilizou-se uma pressão máxima de 40 MPa para as amostras de SiC e 50 MPa para as de Al_2O_3.

Este tipo de prensagem, a uniaxial, é uma das formas de conformação mais usada necessitando de uma prensa e de um molde, o qual é composto por uma cavidade e um êmbolo, ambos possuindo formas apropriadas relacionadas à forma da peça. O pó após ser colocado no molde é pressionado pelo êmbolo uniaxialmente.

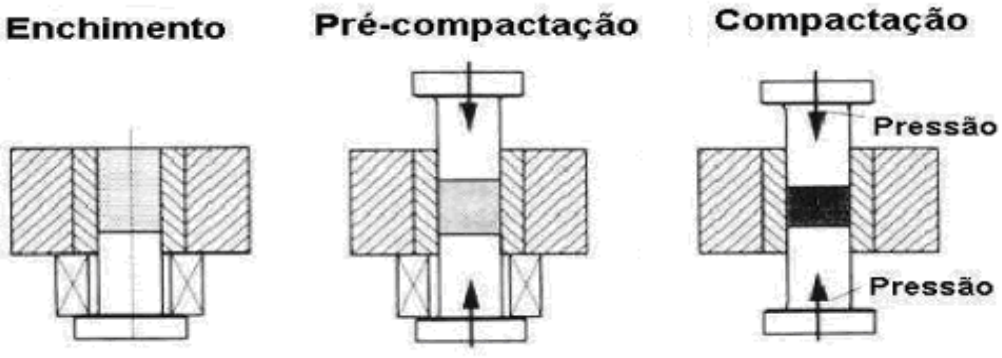


Figura 16 – Molde e esquema de funcionamento da prensagem uniaxial (MARINS, 2008).

Após a pressão ser aliviada, a peça é retirada da cavidade no formato desejado. Na figura 16 está mostrado esquematicamente como ocorre esta etapa de conformação.

Na figura 17 (a), estão ilustrados os moldes de aço inox usados, montados e desmontados. Na figura 17 (b) são mostradas fotografias características típicas dos corpos de prova.

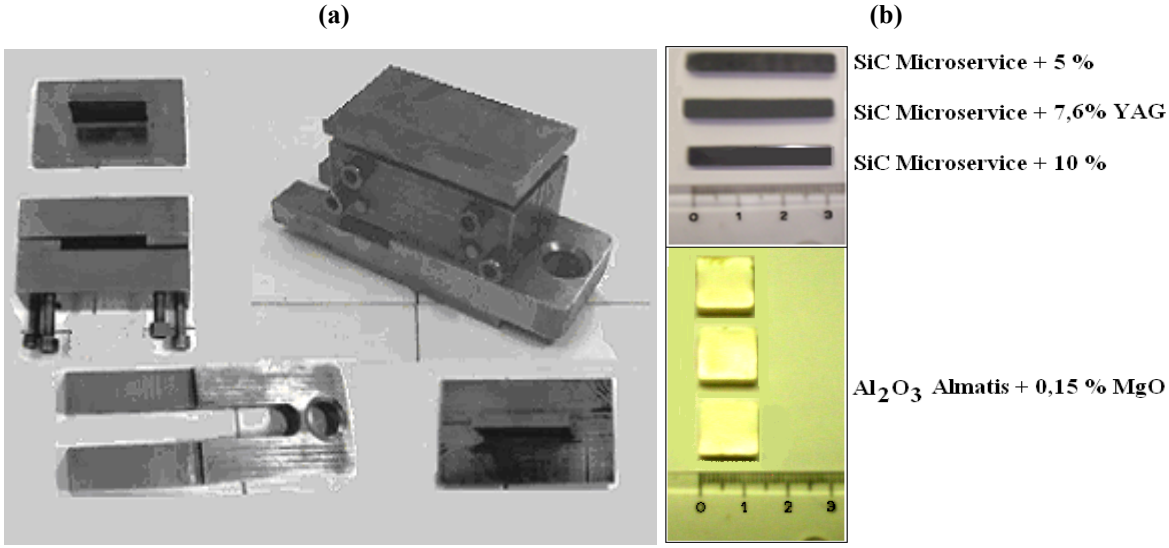


Figura 17 – (a) Molde utilizado para prensagem uniaxial no laboratório de cerâmica da FEG/UNESP. (b) Fotografias típicas das amostras de SiC e Al_2O_3 após prensagem uniaxial.

3.3.4 **Prensagem isostática**

Na prensagem uniaxial a pressão é aplicada somente em uma única direção. Isto pode causar variação de densidade na peça prensada, o que pode levar a defeitos nas próximas etapas. Para solucionar este problema é aplicada pressão uniforme sobre a peça em todas as direções isostaticamente. Nesta etapa colocou-se o pó em um molde flexível e em seguida em uma câmara, conhecida como vaso de pressão, contendo óleo, no qual a pressão é aplicada uniformemente em todas as direções e transmitida ao molde e à peça. Na figura 18 (a) está esquematizado este tipo de conformação do pó no molde flexível e a pressão agindo isostaticamente. A figura 18 (b) mostra a fotografia da prensa isostática utilizada do tipo KIP 100E, empregando moldes flexíveis e óleo mineral insolúvel, onde foi aplicado o máximo de 300MPa para todas as amostras de β-SiC e α-Al_2O_3.

(a) (b)

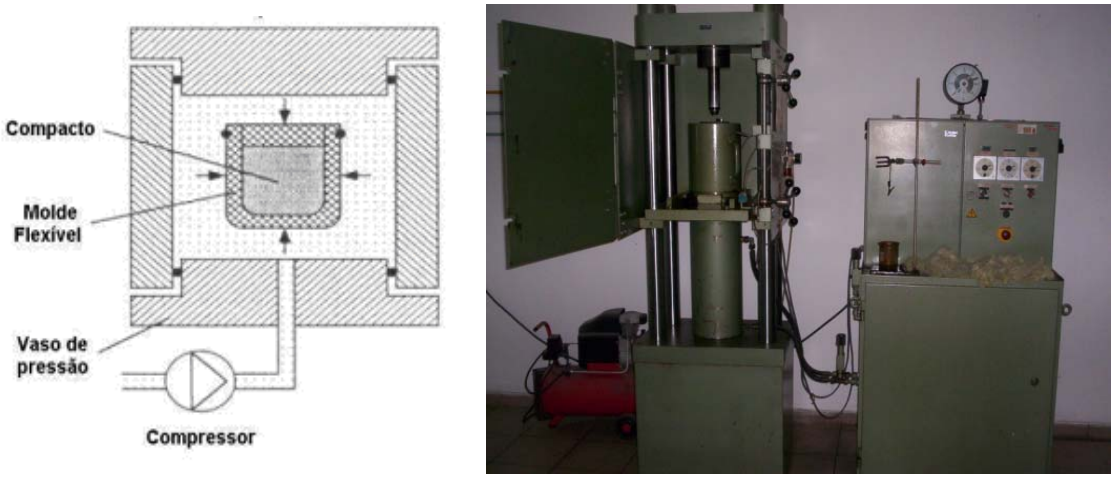


Figura 18 – (a) Esquema de funcionamento (MARINS, 2008) e (b) Prensa utilizada para prensagem isostática do laboratório da AMR/IAE/DCTA.

3.3.5 **Sinterização**

Os conjuntos de corpos de prova de β-SiC foram sinterizados simultaneamente para maximizar a homogeneidade da operação. Todas as cerâmicas foram aquecidas a uma taxa de 30ºC por minuto até a temperatura de 1950ºC, na qual permaneceram por 30 minutos, sempre sob atmosfera de argônio, em um forno elétrico de resistência tubular de grafite cuja fotografia está apresentada na figura 19 (a). Em seguida são resfriadas rapidamente até a temperatura ambiente e retirados do forno.

Na sinterização dos corpos de prova de α-Al_2O_3 as cerâmicas também foram colocadas no forno e aquecidas a uma taxa de 5ºC por minuto até a temperatura de 1600ºC, na qual permaneceram por 1 hora, sempre sob atmosfera de ar, em um forno elétrico de resistência de silicieto de molibidênio (superkanthal) apresentada na figura 19 (b). Em seguida as amostras são resfriadas a uma taxa de 5ºC por minuto até a temperatura ambiente e retiradas do forno.

(a) (b)

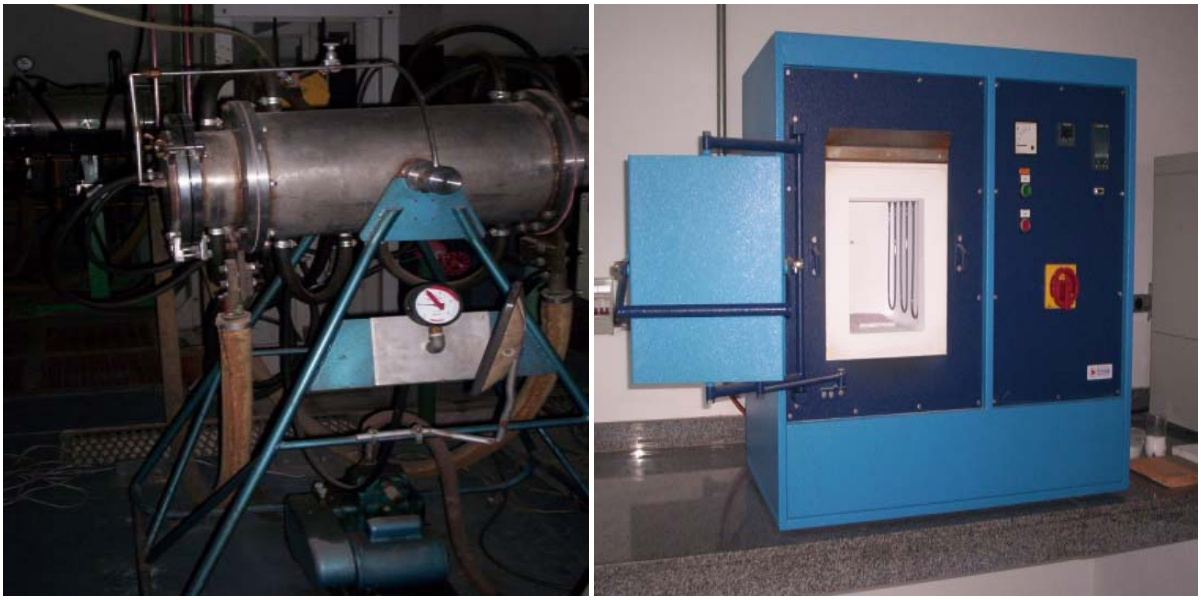


Figura 19 – Em (a) tem-se o forno tubular de grafite e em (b) tem-se o forno superkanthal usados para sinterização das amostras β-SiC e α-Al_2O_3 respectivamente no laboratório da AMR/IAE/DCTA.

3.3.6 **Polimento das Cerâmicas**

As fotografias 20 e 21 mostram as amostras de SiC e Al_2O_3 nos dispositivos de usinagem e polimento. A figura 20 mostra o equipamento de polimento com as amostras fixadas em disco.

A figura 21 ilustra detalhes do disco, do pano e da seringa contendo pasta de diamante usados para polimento das amostras, na figura 21 (a) estão os detalhes das amostras de SiC polidas e coladas em disco usando-se cera de abelha. Esta cera é previamente aquecida e ao ser esfriada ela atinge o ponto esperado de colagem no disco. Na figura 21 (b) estão os detalhes da amostra polida de Al_2O_3.

O polimento foi iniciado com uma usinagem da superfície rugosa da amostra utilizando-se de um disco tipo rebolo de diamante. Em seguida, trocou-se esse rebolo por um disco contendo um pano de polimento e espalhando-se, em sequência, pasta de diamante de 6 μm, de 3 μm e finalizando com pasta de 1 μm de granulometria e misturadas com água.

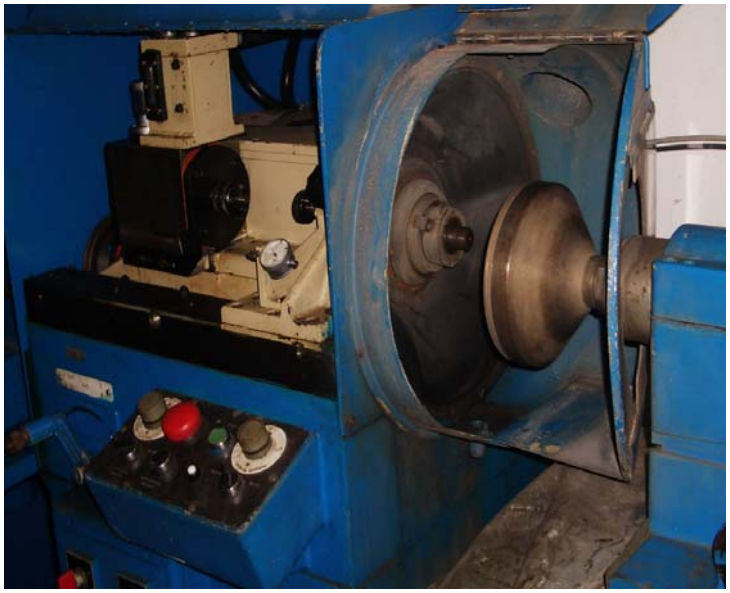


Figura 20 – Máquina de polimento do laboratório do DCTA / IEAv.

(a) (b)

Figura 21 – Disco, pano de polimento e seringa contendo a pasta de diamante. Em (a) tem-se detalhes das amostras de SiC polidas e fixadas com cera e em (b) a amostra polida de Al_2O_3. Laboratório do DCTA / IEAv.

O disco que contém o rebolo de diamante ou pano de polimento é então friccionado sob o outro disco, o qual contém as amostras coladas de SiC ou Al_2O_3.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS

3.4.1 **Densidade e Porosidade**

Para determinar a densificação, porosidade e absorção de água utilizou-se o método descrito na norma ASTM C20 (ASTM, 2000) para avaliar e comparar produtos que não são

atacados por água. Neste método (SANTANA, 2010) o corpo de prova é inicialmente imerso em um recipiente contendo água destilada sendo o conjunto fervido por duas horas. A balança e o recipiente para imersão estão mostrados na figura 22.

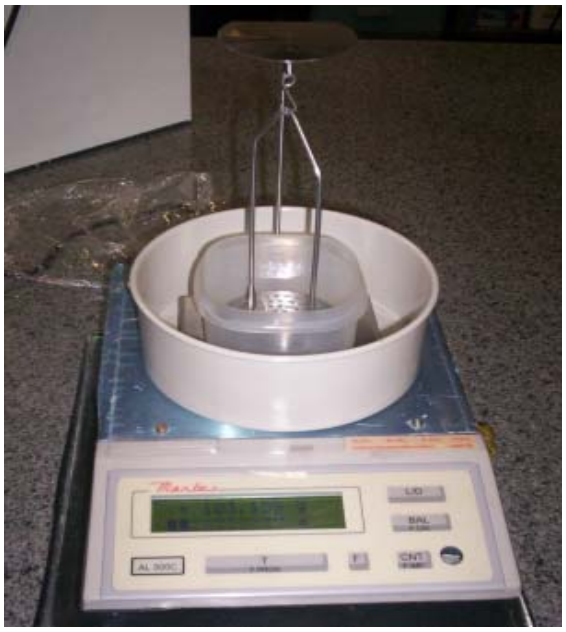


Figura 22- Recipiente para imersão do corpo de prova e balança digital marca Marte, Modelo AL 500C do laboratório de metrologia e cerâmica - DMT/FEG/UNESP.

Ao término deste período, o conjunto é mantido em repouso por 12 h e, então, a amostra ainda imersa nessa água, é "pesada" para determinar a massa imersa, designada por mi. Após retirar a amostra da água, o excesso de água é extraído para obter-se a massa úmida, representada por mu.

Por fim, a amostra é levada para uma estufa à temperatura de 110°C, onde deve ficar por duas horas a fim de secar completamente a água restante e, então, é "pesada" novamente obtendo-se sua massa seca, representada por ms.

A partir das medidas das massas mi, mu e ms e do princípio de Arquimedes (ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, 2001) obtém-se a densidade aparente, porosidade aparente, densidade relativa e absorção de água através das expressões:

$$\text{Densidade aparente} = ms / (mu - mi) \quad (g/cm^3) \quad (23),$$

$$\text{Porosidade aparente} = [(mu - ms) / (mu - mi)] \times 100\% \quad (24),$$

$$\text{Densidade Relativa} = [\text{Densidade aparente} / \text{Densidade do pó}] \times 100\ \% \quad (25),$$

Absorção de água = (mu - ms) / ms x 100% (26).

A água destilada com valor padrão de ρ_{H2O} = 1,0 g/cm^3 (25°C, 1 atm) foi empregada como meio de imersão. As densidades dos pós usadas para sinterizar os corpos de prova foram fornecidas pelos fabricantes tendo os valores para o SiC de ρ_{SiC} = 3,25 g/cm^3 e para o Al_2O_3 de ρ_{Al2O3}= 3,85 g/cm^3.

3.4.2 **Rugosidade**

As superfícies dos componentes mecânicos devem ser adequadas ao tipo de função que exercem. A rugosidade é o conjunto de irregularidades, isto é, pequenas saliências ou picos e reentrâncias ou vales que caracterizam a superfície de um material sólido. A rugosidade desempenha um papel importante no comportamento dos componentes mecânicos. Os defeitos de superfície após a sinterização das cerâmicas são de grande influência na resistência mecânica desse material. Desta forma, a análise das características superficiais deste material através de um dos parâmetros importantes que é a sua rugosidade torna-se uma avaliação importante (PIORINO, 1998; WHITEHOUSE, 2004; THOMAS, 1999). A rugosidade é formada por marcas provenientes do processo de fabricação, tais como ranhuras, estrias, escamas e crateras, ou por modificações na superfície por ação química, oxidação ou corrosão (GUIMARÃES, 1999). A medição da rugosidade é realizada através de um equipamento eletrônico chamado de rugosímetro, onde uma ponta de diamante percorre uma trajetória retilínea na superfície da peça. As medidas de rugosidade foram realizadas utilizando-se o rugosímetro Mitutoyo, Surftest 301, mostrado na figura 23, pertencente à FEG/UNESP (MITUTOYO, 1994).

A trajetória analisada pelo aparelho indica um valor numérico ou imprime um gráfico com o perfil da rugosidade mostrada na figura 24. De acordo com o fabricante, a análise considera apenas os desvios de rugosidade, desconsiderando as ondulações e outros desvios macroscópicos.

Neste trabalho serão utilizados como parâmetros a rugosidade média Ra e a profundidade total da rugosidade Rt .

Figura 23 – Rugosímetro Mitutoyo - Surftest 301 – Laboratório de medidas e ensaios mecânicos e térmicos - DMT/FEG/UNESP.

Sendo a rugosidade média Ra o parâmetro mais utilizado e calculado de acordo com a expressão (27) e Rt é a distância medida entre a profundidade máxima $y_{máx}$ e a mínima $y_{mín}$ baseadas na figura 24 (MACEDO, 2011).

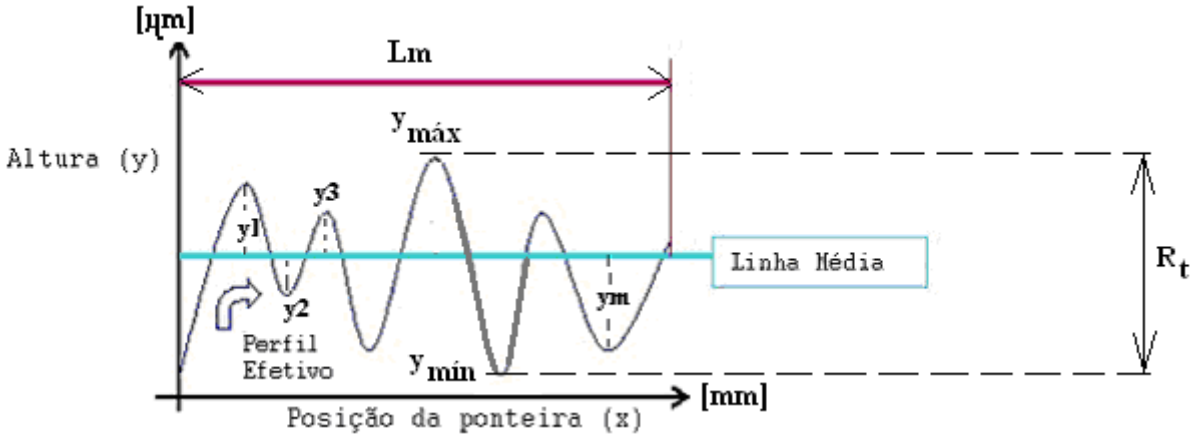


Figura 24 – Perfil da rugosidade obtida nos rugosímetros em µm.

$$\text{Rugosidade média Ra} = (y1+y2+y3+...+ym) / m \qquad (27)$$

onde: y1, y2, ...,ym são os picos registrados na figura 24 e m é o número de picos registrados no comprimento Lm analisado.

3.4.3 **Dureza**

É uma propriedade mecânica relacionada à resistência que um material, quando pressionado por outro material ou por marcadores padronizados, apresenta ao risco ou à formação de uma marca permanente, ou seja, é a medida da resistência de um material a uma deformação plástica localizada (BÜRGER, 2006). A dureza depende diretamente das forças de ligação entre os átomos, íons ou moléculas e do estado do material sendo um resultado do processo de fabricação, tratamento térmico, sinterização do material, etc.

Existem 2 tipos de ensaios: estáticos e dinâmicos. A maioria dos ensaios de dureza estáticos consiste na impressão de uma pequena marca feita na superfície da peça, pela aplicação de pressão, com uma ponta de penetração. A medida da dureza do material é dada em função das características da marca de impressão e da carga aplicada. Os principais ensaios de dureza estáticos são as durezas: Brinnel, Rockwell, Vickers e Knoop.

Os corpos-de-prova cerâmicos, devido a sua alta dureza, podem sofrer indentação em sua superfície da ordem de μm. Nesta escala é mais recomendado o ensaio de dureza Vickers. É indicado para o levantamento de curvas de profundidade de tratamentos superficiais como tempera, cementação, ou a plasma. A escala de dureza é contínua, as impressões deixadas no material são pequenas, da ordem de nm, e também essa técnica oferece precisão de medidas.

Para este tipo de análise foi utilizado um penetrador de diamante com geometria piramidal com ângulo de 136° entre as faces opostas como mostrado na figura 25. Ele é forçado contra a superfície do corpo-de-prova por uma carga P em kgf. A indentação resultante produz dois valores de diagonais d1 e d2 cuja forma de impressão é a de um losango regular (LETA, 2004). Estas diagonais são observadas e medidas em uma escala com precisão milesimal acoplada à máquina e que através de uma tabela são convertidas diretamente em um número que representa a dureza vickers HV em kgf / mm^2, podendo também ser calculada pela expressão (28).

$$HV=1,854\ P / (d1\ d2) \qquad (28)$$

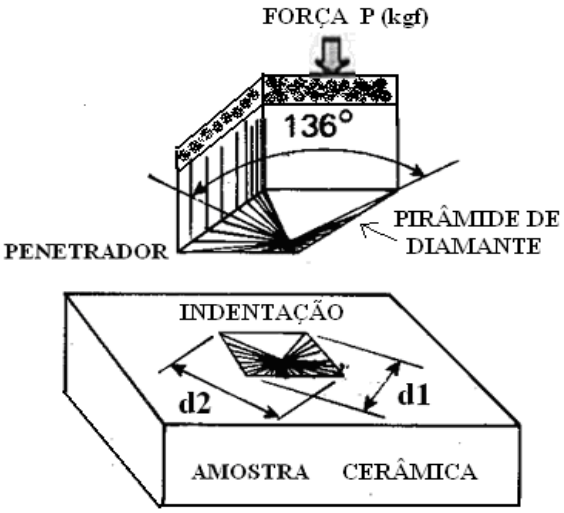


Figura 25 – Formato do penetrador do ensaio de dureza Vickers.

As durezas das cerâmicas foram medidas com um equipamento OttoWolpert-Werke, modelo: Diatestor 2Rc/n° 7188 do laboratório de medidas e ensaios mecânicos - DMT/FEG/UNESP, mostrado na fotografia da figura 26.

Figura 26 – Fotografia do equipamento utilizado no ensaio de dureza Vickers.

As cargas P exercidas nas superfícies polidas das cerâmicas de SiC e Al_2O_3 foram de intensidade igual a 30 kgf antes e após tratamento a plasma.

3.4.4 **Ângulo de Contato**

O parâmetro mais comumente utilizado para avaliar a molhabilidade de um material por um líquido é o ângulo de contato θ em graus (JOHNSON, 1993; BASZKIN, 1973).

Para se medir o ângulo de contato θ é feita a deposição de uma gota de água sobre a superfície da amostra cerâmica. Existem 2 casos que podem ocorrer, mostrados na figura 27.

Para $0° \leq \theta < 90°$, em (a), o líquido molha a superfície do material e este tem

características hidrofílicas. Para 90º< θ ≤ 180º, em (b), o líquido não molha a superfície do material e este tem características hidrofóbicas (ADAMSON, 1997).

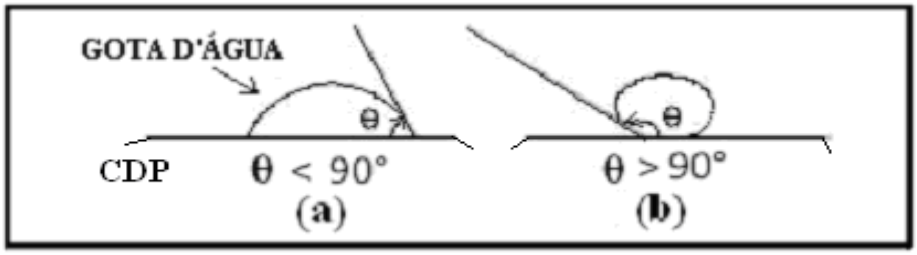


Figura 27 – Casos possíveis de ângulos de contato θ de uma gota d'água sobre uma superfície sólida

Para análise do ângulo de contato utilizou-se um goniômetro - Ramé-Hart, 300-F1, do Laboratório de Plasmas da FEG/UNESP conforme mostrado na figura 28. Para estas medidas o sistema dispõe de um software que gera o resultado por um método de média geométrica com no mínimo vinte medições para cada valor de ângulo de contato obtido. O ângulo de contato é obtido com água deionizada sendo as amostras inicialmente limpas com éter de petróleo e álcool isopropílico em banho ultrasônico.

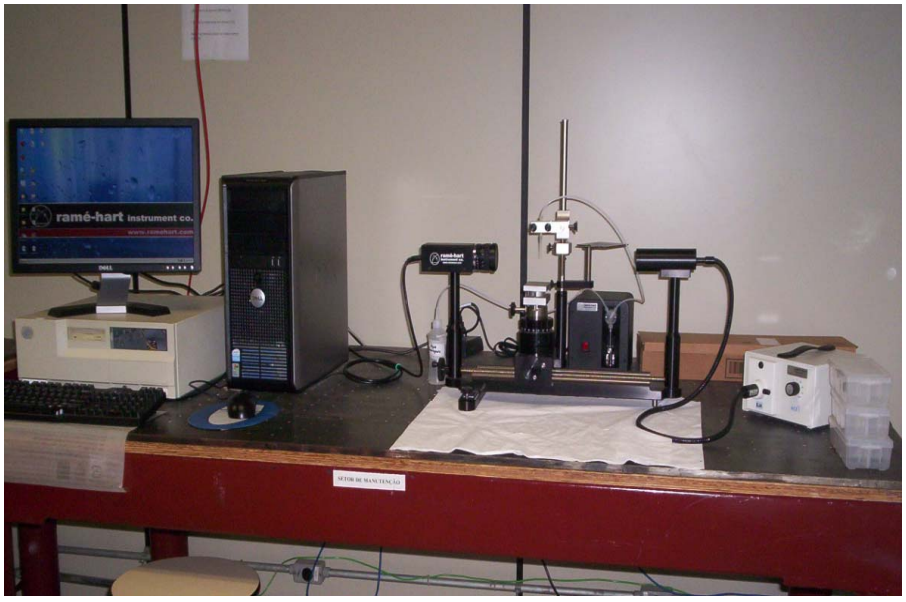


Figura 28 – Fotografia do sistema utilizado para medida do ângulo de contato.

Estas medidas foram obtidas sobre as superfícies polidas das amostras antes e após tratamento a plasma.

3.4.5 **Microscopia óptica**

Na microscopia o sistema de ampliação é formado por lentes convergentes: a objetiva e a ocular. A ampliação do microscópio é o resultado do produto da ampliação linear da objetiva pela ampliação da ocular (HAINES, 1984).

Um microscópio é formado basicamente por três elementos: um sistema óptico de ampliação, uma fonte de luz e um estágio de visualização. O sistema de iluminação pode situar-se acima ou abaixo do plano da amostra. Filtros especiais de luz são utilizados para abrandar a luz e aumentar o contraste sobre a superfície da amostra observada. A maioria dos fabricantes de microscópios fornece combinações de oculares de 10 a 20 vezes, podendo ser monocular ou binocular, com objetivas na faixa de 2 a 50 vezes. A atenção necessária na utilização de microscopia óptica na análise das características superficiais de um material é a resolução e precisão limitadas das ampliações dos sistemas ópticos dos microscópios existentes. (MASI, 2000; UNDERWOOD, 1985).

As imagens das cerâmicas de SiC e Al_2O_3 que compõem o mosaico de microscopias foram obtidas em um microscópio Nikon modelo Epiphot 200, acoplado a uma câmera digital Axio Cam 1CC3 Zeiss de propriedade do LMM-LAIMAT/FEG/UNESP ilustrado na fotografia da figura 29.

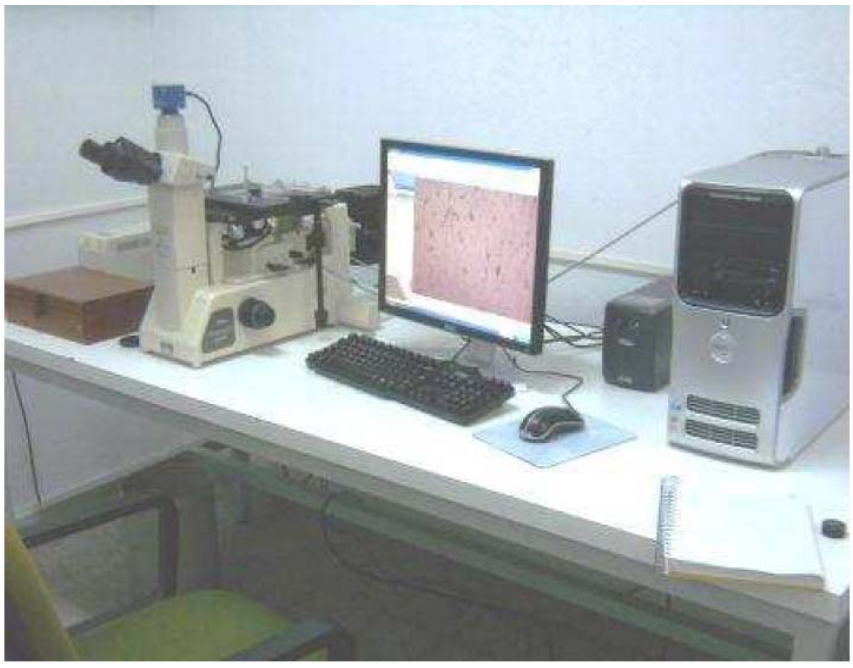


Figura 29 – Microscópio Nikon modelo Epiphot 200 utilizado para as medidas de microscopia óptica.

Utilizou-se microscopia por reflexão e objetivas planacromáticas (de 5x, 10x, 20x, 50x e 100x), com ampliações de 50x, 100x, 200x, 500x e 1000x respectivamente, sendo que em algumas ampliações usou-se filtros para melhoria na qualidade do contraste. As imagens foram feitas nas superfícies polidas dos corpos-de-prova das cerâmicas de SiC e de Al_2O_3, antes e após tratamento a plasma. Para a análise quantitativa utilizou-se o "Image J" que é um software de domínio público desenvolvido no National Institute of Mental Health (NIMH, 2012).

Neste trabalho, as imagens obtidas das superfícies cerâmicas de carbeto de silício ou alumina pela microscopia óptica, com ampliações em 50 vezes e cujos arquivos possuem extensão JPEG, 8-bit, foram analisadas obtendo-se sua fração porosa e fração da matriz referente à SiC ou Al_2O_3, em porcentagem. Nesta análise das frações, pela seleção dos plugins do image J analyze e histogram, um histograma desta imagem é obtido de forma a identificar o melhor contraste entre os objetos (poros e matriz) da imagem original obtido pela microscopia óptica, conforme figura 30. A partir da figura 30 e do histograma dela obtido, faz-se a limiarização, conforme mostra a figura 31, e calcula-se a fração porosa e a fração da matriz cerâmica.

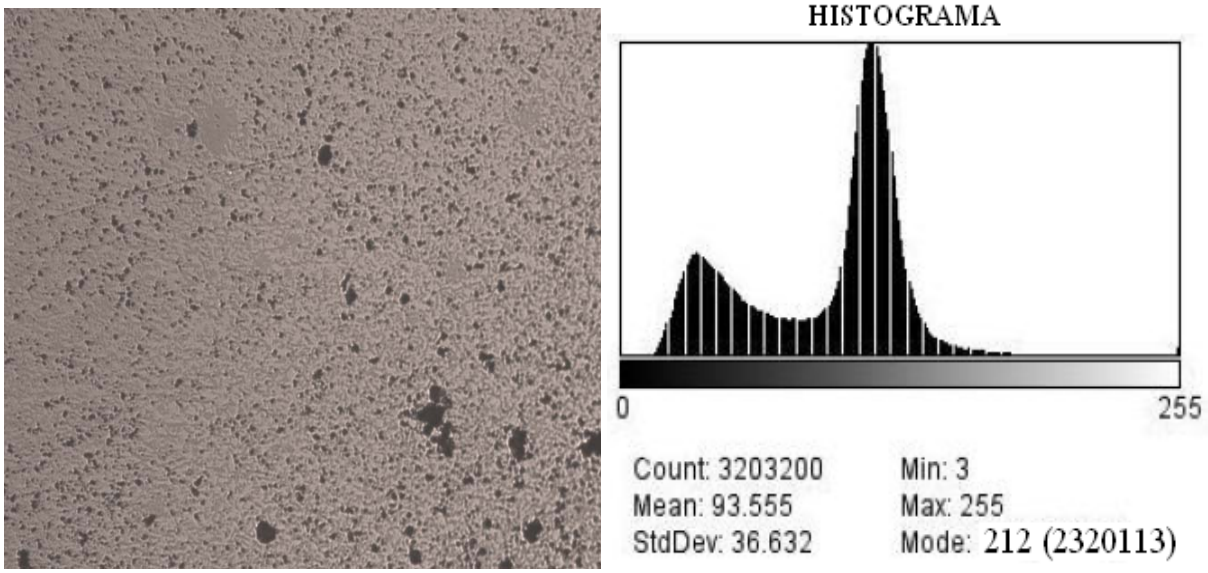


Figura 30 – Imagem original de microscopia óptica de uma cerâmica de Alumina polida, com ampliação de 50 vezes, na qual é usada para calcular a sua fração porosa, tendo ao lado seu relativo histograma.

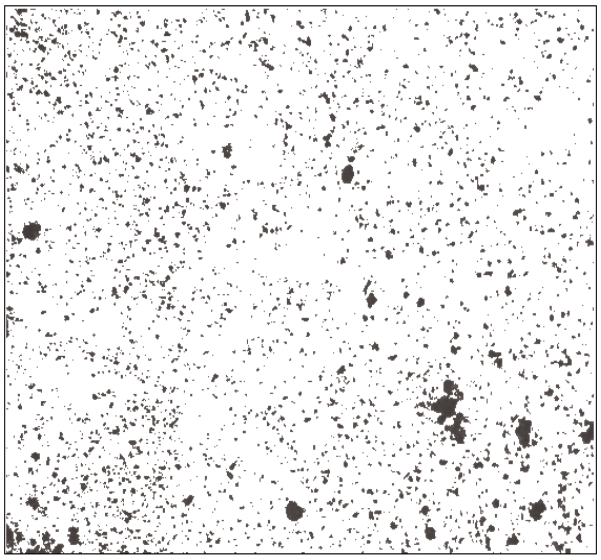


Figura 31 - Imagem limiarizada da imagem de microscopia óptica original transformada em dois níveis. Neste caso, as áreas em preto representam os poros e em branco a matriz de Al_2O_3.

3.4.6 **Microscopia eletrônica de varredura**

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) ou **Scanning Electron Microscope** (SEM) típico possui um feixe de elétrons que são emitidos termionicamente a partir de um catodo de filamento de tungstênio ou de hexaboreto de lantânio (LaB_6) e são acelerados através de um anodo, sendo também possível obter elétrons por efeito de emissão de campo.

O tungstênio é tipicamente usado para a emissão de elétrons por efeito térmico sob baixa pressão por ser o metal com mais alto ponto de fusão e mais baixa pressão de vapor. O feixe de elétrons, o qual normalmente têm uma energia que vai desde as algumas centenas de elétrons volts até 100 keV, é focalizado por uma ou duas lentes condensadoras, em um feixe com um ponto focal muito fino, com tamanho variando de 0,4 a 0,5 nm. Este feixe passa através de pares de bobinas de varredura e pares de placas de deflexão na coluna do microscópio. As lentes objetivas que defletem o feixe de elétrons nas direções horizontal e vertical, faz com que ele varra uma área retangular da superfície da amostra.

Quando o feixe primário interage com a amostra, os elétrons perdem energia por dispersão e absorsão em um volume em forma de gota, conhecido como volume de interação, o qual se estende de menos de 100 nm até em torno de 5 μm para dentro da superfície da amostra (KESTENBACH, 1997).

Os tipos de sinais produzidos quando o feixe de elétrons atinge a superfície da amostra incluem para o espalhamento elástico: os elétrons retro-espalhados (backscattered) e para o

espalhamento inelástico: os elétrons secundários, Auger elétrons, Raios x característico e fótons de energia variada (GOLDSTEIN, 1992).

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento capaz de produzir imagens de alta resolução e ampliação de até 300.000 X. O MEV também pode fornecer informações químicas por meio de análise de EDS (GOLDSTEIN, 1992).

As imagens das superfícies polidas das amostras cerâmicas de SiC e Al_2O_3 , antes e após tratamento a plasma, foram feitas em um Microscópio Zeiss EVO LS-15 do Laboratório de Microscopia e Microanálise - FEG/UNESP (LMM-LAIMAT), conforme mostrado na fotografia da figura 32. As imagens têm ampliações de 1000, 3000 e 5000 vezes e foram obtidas por elétrons secundários (SE) com uma energia do feixe (EHT) de 0,5 a 15 kV foi possível obter imagens sobre a topografia da superfície da amostra sem problema de saturação.

Figura 32 – Fotografia do microscópio eletrônico de varredura-MEV.

3.4.7 **Expansor de plasma utilizado no tratamento das cerâmicas**

As fotografias da montagem experimental e diagrama esquemático utilizados no tratamento a plasma das cerâmicas estão mostrados nas figuras 33, 34, 35 e 36 (RANGEL, 2012; MACHIDA, 1998).

Na fotografia 33 tem-se o expansor de plasma em funcionamento sendo o plasma a parte iluminada. Na placa de cima se encontra uma fibra ótica para coleta e monitoração da luz produzida durante a descarga no gás. Ao lado esquerdo se encontra conexão para sistema

de vácuo, ao lado direito se encontra o gerador de pulso para iniciar a descarga e na parte de baixo é o dispositivo de descarga elétrica via capacitor.

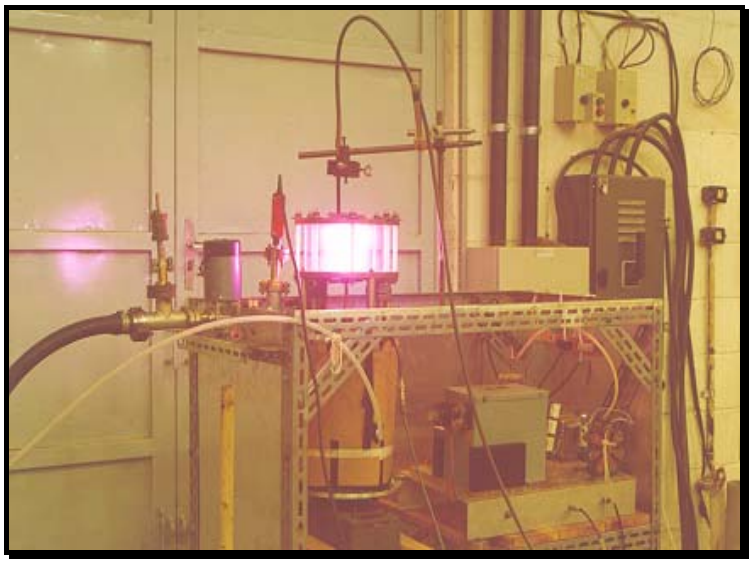


Figura 33 - Fotografia do Expansor de Plasma em funcionamento.

Para a acomodação de todas as partes que compõem o expansor, houve necessidade de uma "Gaiola de Faraday" e um "rack" conforme a figura 34.

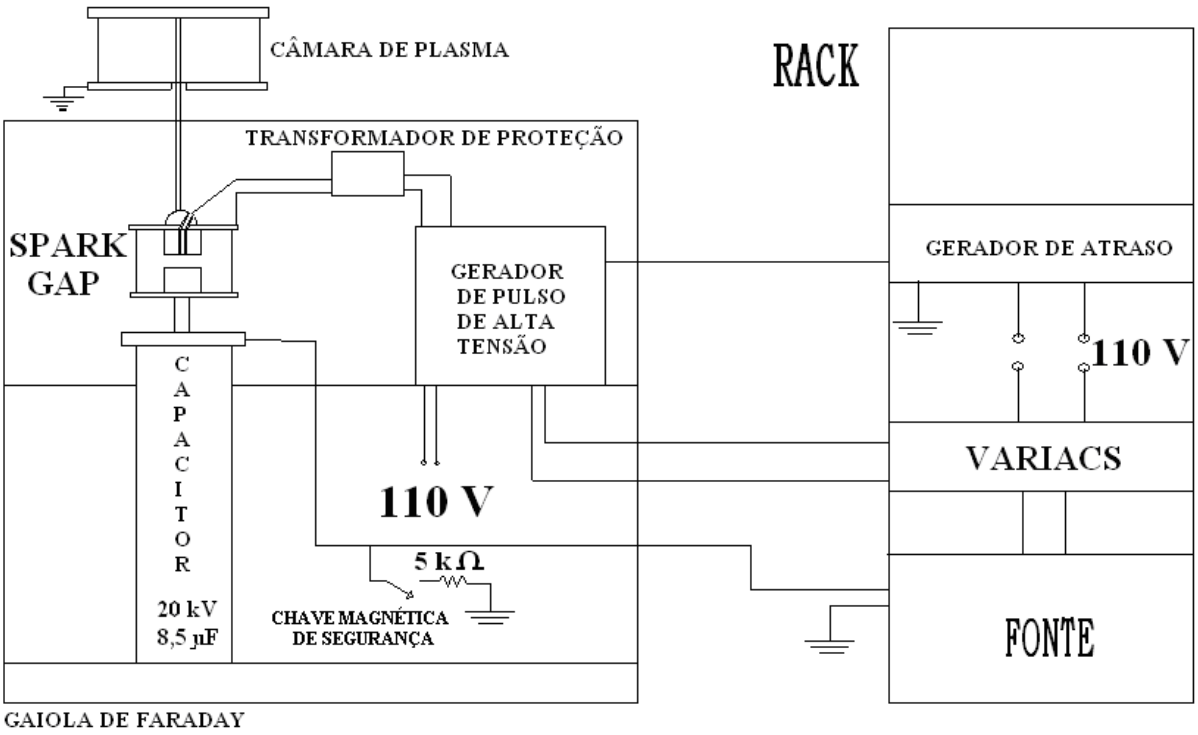


Figura 34 – Esquema geral da montagem experimental do expansor de plasma.

Desta forma, uma armação metálica foi revestida por placas de alumínio e aterrada. Esta armação tem 0,5 m por 1,0 m de área de base e 1,0 m de altura, na qual foram colocados o

capacitor, a chave “spark-gap”, a câmara de vácuo, o gerador de pulso de alta tensão, e os dispositivos de segurança - transformador de proteção e chave magnética.

Para o controle da máquina, necessitou-se de um “rack” e nele foi instalado os variac’s, gerador de pulso e atraso, a fonte e as chaves liga/desliga (pertencentes aos variac’s, chave magnética e tyratron) conforme mostrado na figura 34.

Para carregar o capacitor de 20 kV/8,5μF foi usado uma fonte de alimentação de alta tensão capaz de fornecer uma voltagem de 25 kV com corrente de 20 mA, à partir de 110 V de tensão na entrada. O variac é alimentado com 110V sendo ligado ao gerador de pulsos e a fonte. Neste ponto onde o capacitor é carregado, foi colocada uma chave magnética de segurança que, quando ligada, aterra o capacitor passando antes por um resistor de 5 kΩ que é capaz de dissipar a energia residual armazenada neste capacitor para segurança do operador.

Quando carregado o capacitor, é necessário descarregá-lo de uma só vez para iniciar o funcionamento da máquina. Sendo que este disparo precisa ter uma boa precisão temporal e sincronização para que haja tempo do capacitor carregar e descarregar totalmente.

Para isto foi introduzido por um gerador de pulso e atraso que causa o disparo num tempo preciso, uma chave “spark-gap” e um gerador de pulso de alta tensão.

O capacitor carregado é isolado por uma chave denominada “spark-gap”. Ela consiste em dois eletrodos separados por certa distância regulável. Neste trabalho, esta distância é preenchida por ar à pressão atmosférica. Então regulamos a separação de modo que a tensão aplicada no capacitor não ultrapasse a tensão de ruptura do dielétrico do ar, fazendo com que o capacitor permaneça carregado.

Para causar o disparo, foi feito um canal isolado no meio do eletrodo em que não é aplicada a carga (trigger). Pelo meio deste é atravessado um condutor de modo que sua ponta fique bem próxima deste eletrodo isolado somente pelo ar que preenche esta pequena separação.

Então para o disparo, simplesmente aplica-se um pulso de alta tensão neste condutor, rompendo a resistência da pequena separação, desencadeando a descarga do capacitor.

Para gerar este pulso temos o gerador de pulso de alta tensão de capacidade máxima de 40 kV. Este consiste num circuito elétrico capaz de transformar um pulso de aproximadamente 300V em outro de até 15kV, fazendo com que seja possível o rompimento do dielétrico do ar no spark-gap e consequentemente o disparo.

Para controlar a descarga, via “spark-gap”, foi utilizado um gerador de pulso com regulagem temporal, que consiste basicamente num circuito cujos componentes elétricos estão dispostos de tal forma que atrasa de um certo tempo um pulso de entrada com relação à um

pulso de referência. Isto é necessário para controlar o tempo exato em que se dispara o capacitor e a partir deste tempo acionar medidores no estágio desejado de evolução do experimento.

Esse sistema possui uma chave CH2 que permite reduzir ou aumentar o tempo de atraso de um pulso com relação ao outro. Os dois geradores construídos caracterizam-se por serem capazes de atrasar pulsos com os seguintes intervalos de tempo:

- Gerador 1: CH2/MÁX - tempo de atraso varia de 3,56 μs até 3,85 ms (referentes à mínimo e máximo no controle do potenciômetro P2) e CH2/MÍN - varia de 780 ns até 130 μs (ídem);
- Gerador 2: CH2/MÁX - variação de 2.18 μs até 2.63ms e CH2/MÍN - 930 ns até 345 μs.

Os tempos máximo e mínimo de atraso dos dois geradores são bastante satisfatórios. Já que permite ativar medidores para eventos que variam desde aproximadamente 1 μs até ms em relação a uma referência.

A câmara de vácuo é de forma cilíndrica, devido a expansão possuir esta característica em sua simetria. Tem-se as janelas de observação e as entradas de gás e bomba de vácuo simetricamente, de modo a não quebrar esta característica. Para que seja possível caracterizar a expansão, que é radial, as janelas são de forma "alongadas" nesta direção.

Assim torna-se possível fazer medidas por quase todo o raio da câmara. Estas janelas foram feitas duas, devido à simetria, em cada base, de modo que possamos notar possíveis diferenças ao longo do eixo z. A idéia principal do aparelho é que a corrente que primeiro atravessa a câmara, faça com que só o seu campo magnético influa no plasma. Portanto ela está envolta por um tubo de vidro ou cerâmico para sua isolação. Depois, através do plasma, a corrente passa de uma base à outra. Portanto, estes eletrodos foram feitos de material condutor e a lateral da câmara, de material isolante. As hastes que prendem as duas bases também são isolantes. A câmara cilíndrica tem 9.2 cm de raio de base e 12 cm de distância entre os eletrodos. As bases foram construídas de latão, com 12 mm de espessura. Sendo que na placa superior foram feitas apenas as janelas, o furo central para o encaixe do condutor que conduz a corrente, os furos (externamente à lateral da câmara) para a haste é feita de nylon que liga esta placa à inferior e o canal do o-ring para o encaixe da lateral da câmara é feita de

vidro. Na base inferior, além destes itens, foram feitos dois furos a mais - um para o encaixe da câmara de vácuo e o outro para a entrada de gás.

As figuras 35 e 36 apresentam o diagrama esquemático e fotografias do sistema, respectivamente. O plasma é gerado no reator por meio de um capacitor de 8,5 μF e 20 kV via chave "spark gap".

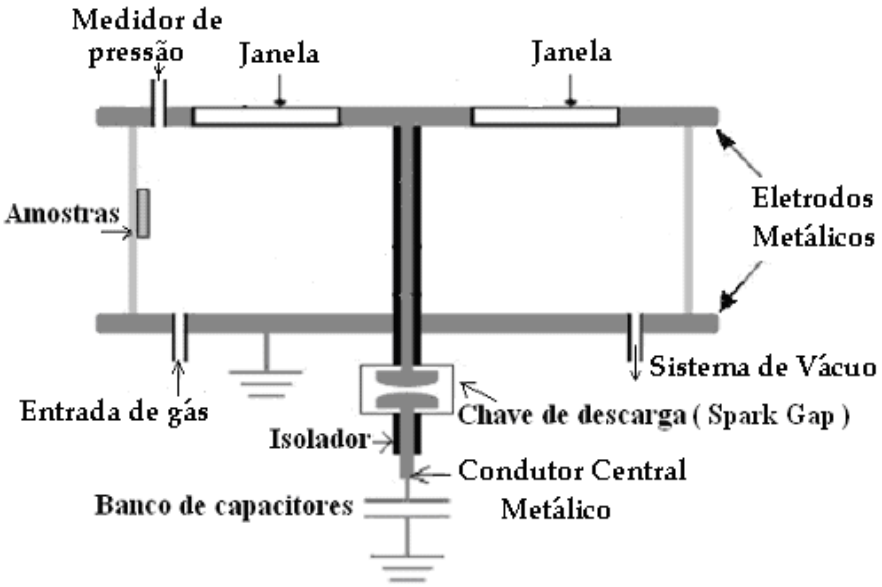


Figura 35 – Diagrama esquemático do expansor de plasma.

O capacitor é carregado e ao fechar a chave "spark gap," a corrente elétrica flui através de um condutor metálico coaxial produzindo a descarga. O sistema de vácuo do reator é feito por uma bomba mecânica Edwards atingindo pressões de fundo de $13x10^{-2}$ Pa.

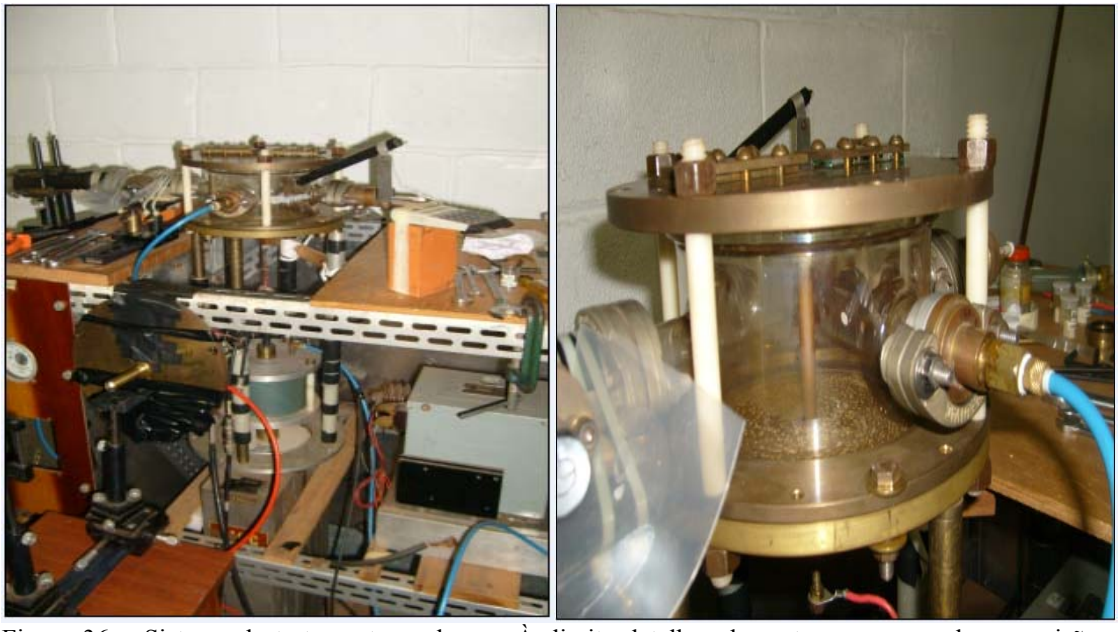


Figura 36 – Sistema de tratamento a plasma. À direita detalhes do reator e a esquerda uma visão global do expansor. O sistema pertence ao laboratório de plasmas do DEQ/IFGW/UNICAMP.

A velocidade de expansão da onda de choque em função da posição radial é medida com uma fibra ótica colimada acoplada a um espectrômetro. No espectro visível ela apresenta valor máximo da ordem de 1,3 x 10^6 cm/s decaindo para o mínimo de 0,9 x 10^6 cm/s na borda das placas condutoras, conforme mostra a figura 37 (MACHIDA, 2003; MACHIDA, 1998).

A figura 37 mostra uma curva característica da máquina, considerando a evolução da velocidade média de propagação dos íons em função da posição da amostra em relação ao condutor central onde as amostras podem ser colocadas.

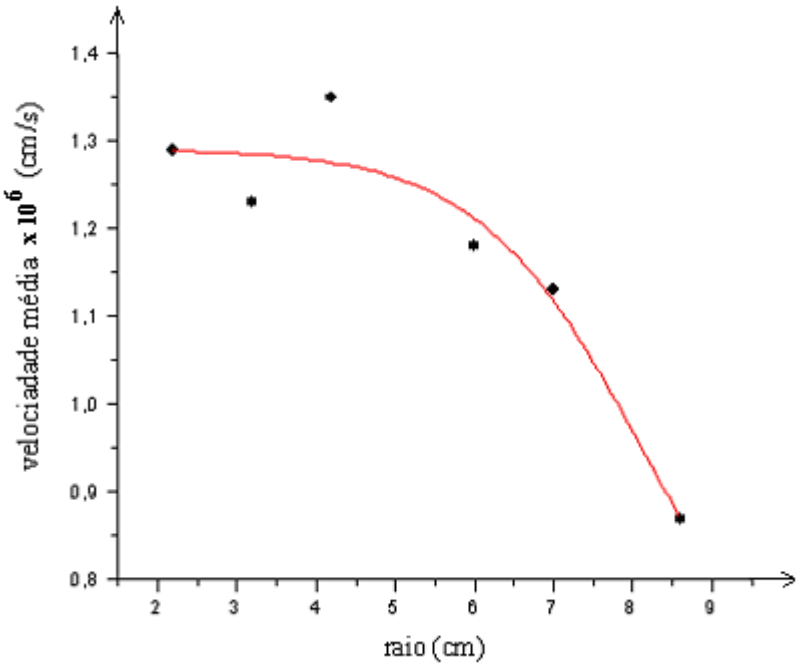


Figura 37 - Velocidade média de expansão (cm/s) do plasma versus posição radial (cm).

O gás nitrogênio é admitido no sistema por meio de válvula tipo agulha Edwards e o plasma é gerado na pressão de operação de 13 Pa. Utilizando a expressão (22), na página 50, e a figura 37, encontra-se um valor aproximado de 12 eV para a energia de colisão dos íons com as superfícies polidas das amostras posicionadas a 3,0 cm do condutor central. Estas amostras foram tratadas por diferentes números de descargas com o tempo máximo de exposição ao plasma de nitrogênio de 20 minutos.

Todos os conjuntos de amostras de SiC foram igualmente submetidos a uma média de 1440 descargas. Já os conjuntos de amostras de Al_2O_3 foram separados em três conjuntos sendo que o primeiro recebeu 700 descargas, o segundo 1000 descargas e o terceiro 1440 descargas. Na tabela 10 são apresentadas estas principais condições sobre as quais os conjuntos de amostras (CA) de Al_2O_3 e SiC foram expostos ao plasma.

Tabela 10 - Condições sob as quais os conjuntos de amostras foram expostos ao plasma

Conjunto de amostras	Número de descargas	Tempo exposição (min.)	Tensão (kV)	Pressão (Pa)	Gás (plasma)
Al_2O_3 – CA1	700	20	6	13	Nitrogênio
Al_2O_3 – CA2	1000	20	6	13	Nitrogênio
Al_2O_3 – CA3	1440	20	6	13	Nitrogênio
SiC – 5% YAG	1440	20	6	13	Nitrogênio
SiC – 7,6% YAG	1440	20	6	13	Nitrogênio
SiC – 10% YAG	1440	20	6	13	Nitrogênio

O monitoramento dos sinais elétricos do plasma foi feito por osciloscópio e a contagem dos disparos por um contador de ciclos. Diferentes tempos de descarga corresponderam a diferentes quantidades de pulsos sofridas pelas amostras. Foram tratadas somente as faces polidas dos corpos de prova.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ALUMINA ANTES E APÓS EXPOSIÇÃO AO PLASMA

4.1.1 **Densidade e porosidade**

Nas tabelas 11 e 12 são mostrados os resultados correspondentes as medidas dos valores médios e os desvios padrões correspondentes a densidade aparente, porosidade aparente, densidade relativa e absorção de água obtidas a partir do princípio de Arquimedes para três conjuntos de amostras de alumina, antes e após exposição ao plasma. Todas as amostras foram processadas e sinterizadas nas mesmas condições. A diferença entre cada conjunto de amostras provém do fato de serem lixadas e polidas separadamente. Cada conjunto de amostras, denominada de conjunto de amostras 1, conjunto de amostras 2 e conjunto de amostras 3, contou com 10 amostras. Para cada polimento, as 10 amostras eram colocadas juntas num mesmo aparato e então submetidas ao processo. Assim procurou-se trabalhar com cada "conjunto de amostras" separadamente, uma vez que o polimento final na superfície da cerâmica a ser estudada não era exatamente o mesmo, considerando que todo processo de polimento foi mantido repetitivo. Porém, cabe ressaltar que dentro de cada conjunto de amostras, a natureza da superfície polida se mostrou idêntica.

Na tabela 12, o número de corpos de prova avaliados foi reduzido pelo fato do reator de plasma permitir o tratamento de poucos corpos por vez.

Tabela 11 – Medidas obtidas pelo princípio de Arquimedes antes de exposição ao plasma.

MATERIAL Al_2O_3	**Densidade Aparente [g/cm^3]**	**Porosidade Aparente [%]**	**Densidade Relativa [%]**	**Absorção de Água [%]**
Conjunto de amostras 1	3,83 ± 0,01	0,85 ± 0,27	96,11 ± 0,22	0,23 ± 0,07
Conjunto de amostras 2	3,81 ± 0,01	0,84 ± 0,23	95,82 ± 0,11	0,22 ± 0,06
Conjunto de amostras 3	3,81 ± 0,01	0,95 ± 0,23	95,67 ± 0,19	0,25 ± 0,06

Tabela 12 – Medidas obtidas pelo princípio de Arquimedes após exposição ao plasma.

MATERIAL Al_2O_3	Densidade Aparente [g/cm^3]	Porosidade Aparente [%]	Densidade Relativa [%]	Absorção de Água [%]
Conjunto de amostras 1	3,82 ± 0,02	0,83 ± 0,18	95,90 ± 0,52	0,22 ± 0,05
Conjunto de amostras 2	3,81 ± 0,01	0,88 ± 0,15	95,83 ± 0,11	0,23 ± 0,04
Conjunto de amostras 3	3,80 ± 0,01	1,12 ± 0,26	95,43 ± 0,24	0,30 ± 0,07

Observa-se na tabela 11 que os resultados correspondentes à densidade aparente apresentam a mesma dispersão e um valor médio pelas diversas amostragens de alumina, em torno de 3,81 g/cm^3. Este valor decorreu do fato da ação do aditivo óxido de magnésio - MgO utilizado na fase de sinterização das cerâmicas ter contribuído para melhorar em relação a densificação das mesmas. Com isso foi possível obter cerâmicas mais densas e com conseqüente diminuição de suas porosidades aparentes, contribuindo para formação de uma fase líquida que veio a favorecer uma diminuição na temperatura de sinterização, proporcionando um melhor rearranjo entre os grãos na estrutura cristalina final do conjunto de amostras.

Considerando a baixa porosidade aparente pelas amostras de alumina, com valores menores que 1 %, a absorção de água apresentada por elas foi igualmente baixa, com valor médio da ordem de 0,23 % e densidade relativa acima de 95 %. A partir destes resultados, a cerâmica obtida neste trabalho pode ser classificada como uma cerâmica densa e semelhante àquelas encontradas por Lima (2007, 2006) e Morrell (1987).

Já uma inspeção na tabela 12 mostra que mesmo após o exposição ao plasma, com um aumento na quantidade média de pulsos das diversas descargas de 700, 1000 e 1440, feitas em intervalos iguais de tempos de 20 minutos para cada descarga, não ocorreram mudanças significativas nas densidades aparente e relativa das amostras, estando seus valores médios próximos de 3,81 g/cm^3 e 95,61 %, respectivamente.

O fato das densidades aparente e relativa, não terem sido influenciadas pelo plasma pode ser creditado ao fato de que íons de nitrogênio ao colidirem com as superfícies cerâmicas não tiveram energia suficiente para arrancar material da superfície.

4.1.2 **Rugosidade e ângulo de contato**

Nas tabelas 13 e 14 são expostos os resultados correspondentes às medidas de rugosidade e ângulo de contato para os conjuntos de amostras de alumina com ênfase na rugosidade média Ra e rugosidade total Rt, antes e após exposição ao plasma. Reforçam-se mais uma vez que mesmo com processos de polimentos idênticos, para os diferentes lotes, pequenas diferenças ocorreram. Estas variações, todavia, não interferiram significativamente na análise final das amostras.

Tabela 13 – Medidas obtidas para rugosidade e ângulo de contato antes de exposição ao plasma.

MATERIAL Al_2O_3	**Ra [μm]**	**Rt [μm]**	**Ângulo de contato θ [Graus]**
Conjunto de amostras 1	0,25 ± 0,06	2,53 ± 0,24	70,2 ± 1,0
Conjunto de amostras 2	0,43 ± 0,10	3,80 ± 1,19	71,3 ± 1,0
Conjunto de amostras 3	0,22 ± 0,06	2,63 ± 0,80	77,4 ± 1,0

Tabela 14 – Medidas obtidas para rugosidade e ângulo de contato após exposição ao plasma.

MATERIAL Al_2O_3	**Ra [μm]**	**Rt [μm]**	**Ângulo de contato θ [Graus]**
Conjunto de amostras 1	0,94 ± 0,14	8,53 ± 1,90	75,5 ± 1,0
Conjunto de amostras 2	0,79 ± 0,23	5,99 ± 2,22	81,4 ± 1,0
Conjunto de amostras 3	0,92 ± 0,12	6,34 ± 0,94	86,1 ± 1,0

Em função dos resultados apresentados na tabela 13, o lote correspondente ao conjunto de amostras 2 foi o que apresentou maior rugosidade comparada com as dos conjuntos de amostras 1 e 3. Esta diferença pode ser creditada à fase de lixamento e polimento do material.

Para os conjuntos de amostras 1 e 3, como era de se esperar por se tratarem do mesmo tipo de material, e terem passadas pelo mesmo processo, as superfícies apresentaram valores de rugosidades mais próximas . Os valores médios de ângulo de contato dos conjuntos de amostras da tabela 13, tiveram variação máxima de 10 % entre os valores mínimos e máximos e todos eles foram inferiores a 90º. Assim as condições de preparo e sinterização das amostras definiram um material com característica hidrofílica. Resultados semelhantes a estes também foram encontrados por Yao (2011), Ran (2008) e Rani (2004).

Para a tabela 14, os valores das medidas de rugosidades médias e rugosidade total das superfícies destas amostras de Al_2O_3 tratada no expansor de plasma são maiores do que as amostras sem tratamento na tabela 13. Os aumentos nas rugosidades médias e totais promovidas nas superfícies cerâmicas, após exposição ao plasma, podem ser explicados pela ação das ondas de choque sobre a superfície da cerâmica. Os íons de nitrogênio colidem com a cerâmica e transferem energia para a mesma provocando ablação em sua superfície. Durante o processo de lixamento e polimento ocorreu remoção dos picos da superfície deste material que podem ter sido transferidos e aderidos aos vales e depressões. Com o efeito do plasma, por ablação, este material com pouca adesão pode ter sido removido destes vales e depressões. Esta ablação remove material cerâmico na forma atômica modificando sua topografia e esta remoção pode ocorrer de duas formas: ablação envolvendo erosão no relevo da superfície cerâmica por meio de "sputtering", em que as massas dos íons de nitrogênio transferem momentum para a cerâmica e dela são ejetados átomos; ou pode ocorrer ablação por "etching". Neste caso, os íons de nitrogênio ao colidirem com a alumina farão enlaces químicos com átomos que compõem a estrutura química da alumina, principalmente com alumínio e oxigênio, formando espécies voláteis que serão expelidos do reator de plasma mediante seu sistema de vácuo. De qualquer modo, não há como afirmar se os picos e vales que aumentados na superfície cerâmica após ação do plasma sejam preferencialmente devido a sputtering ou etching separadamente, visto que o nitrogênio é um elemento químico reativo. Ele tanto pode colidir com a cerâmica transferindo momentum ou promovendo ablação por enlace químico.

Em todas as amostragens, com conjunto de amostras 1 sujeita a 700 pulsos, com o conjunto de amostras 2, a 1000 pulsos e com o conjunto de amostras 3, a 1440 pulsos, as rugosidades medias e totais foram alteradas quando comparadas às cerâmicas não tratadas.

Considerando agora o efeito do número de pulsos, tomando por base as rugosidades medias e totais, a alteração no número de pulsos do plasma, para um mesmo intervalo de tempo não apresentou relação com o aumento de rugosidade. Não houve uma relação entre o número de pulsos e os parâmetros Ra e Rt como foi previamente imaginado. Ou seja, previa-se inicialmente que o maior número de pulsos pudesse gerar rugosidade, de tal forma, que as cerâmicas do conjunto 3 fosse mais rugosa que as da amostra 2 e maior que as da amostra 1. Com isto é provável que haja um limite de número de pulsos que colidam com a superfície cerâmica.

Prováveis alterações na rugosidade poderiam ocorrer, caso outros tipos de parâmetros do plasma fossem modificados tais como: pressão de operação e tensão aplicada.

O tratamento por expansor de plasma não alterou o caráter hidrofílico das amostras cerâmicas. O ângulo de contato médio permaneceu abaixo de 90º no intervalo de pulsos utilizados de 700 a 1440. Este resultado do ângulo de contato permanecer menor que 90º, reforça o fato da molhabilidade de um material, ainda que indiretamente, venha a depender do caráter rugoso de uma superfície (PANDIYARAJ, 2008).

4.1.3 **Microscopia óptica**

Amostras representativas dos vários lotes de Al_2O_3 foram observadas com ampliações de 50 a 500 vezes como ilustram os mosaicos de fotografias nas figuras 38 e 39 para antes e após exposição ao plasma. Nestes mosaicos as ampliações em 50 vezes foram limiarizadas utilizando-se da rotina image J, sendo os pontos pretos os poros e as regiões brancas a matriz alumina. A fração porosa e a fração relativa à matriz Al_2O_3 foram determinadas e exibidas nas tabelas 15 e 16 para antes e após exposição ao plasma.

Tabela 15 – Medidas das frações porosas e da matriz Al_2O_3 antes de exposição ao plasma.

MATERIAL Al_2O_3	**Fração Porosa %**	**Fração da Matriz %**
Conjunto de amostras 1	21,7 ± 1,5	78,3 ± 1,5
Conjunto de amostras 2	25,9 ± 3,2	74,0 ± 3,2
Conjunto de amostras 3	20,7 ± 1,6	79,3 ± 1,6

Tabela 16 – Medidas das frações porosa e da matriz Al_2O_3 após exposição ao plasma.

MATERIAL Al_2O_3	**Fração Porosa %**	**Fração da Matriz %**
Conjunto de amostras 1	24,4 ± 1,5	75,6 ± 1,5
Conjunto de amostras 2	28,7 ± 1,5	71,3 ± 1,5
Conjunto de amostras 3	23,6 ± 0,9	76,4 ± 0,9

Comparando-se as tabelas 15 e 16 é possível observar que o plasma modificou as superfícies dos conjuntos de amostras de Al_2O_3 aumentando a fração porosa sobre estas superfícies.

Uma inspeção na tabela 15 e figura 38 evidencia a existência em pequena quantidade de poros nas superfícies das amostras. É possível visualizar riscos nas regiões claras das fotografias que são irregularidades e defeitos devido ao processo de lixamento e polimento.

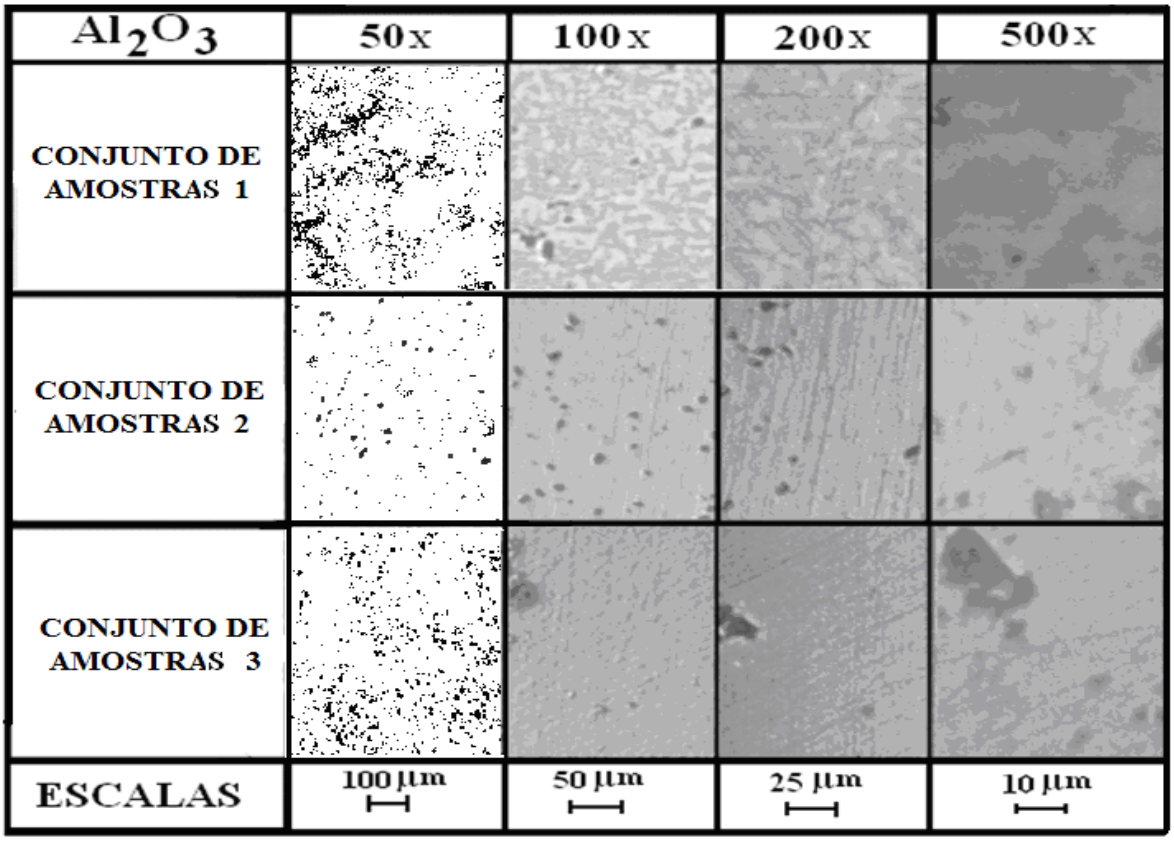


Figura 38- Mosaico de microscopia óptica, com ampliações de 50, 100, 200 e 500 vezes, da face polida das amostras de alumina antes de exposição ao plasma. As ampliações em 50 vezes estão limiarizadas.

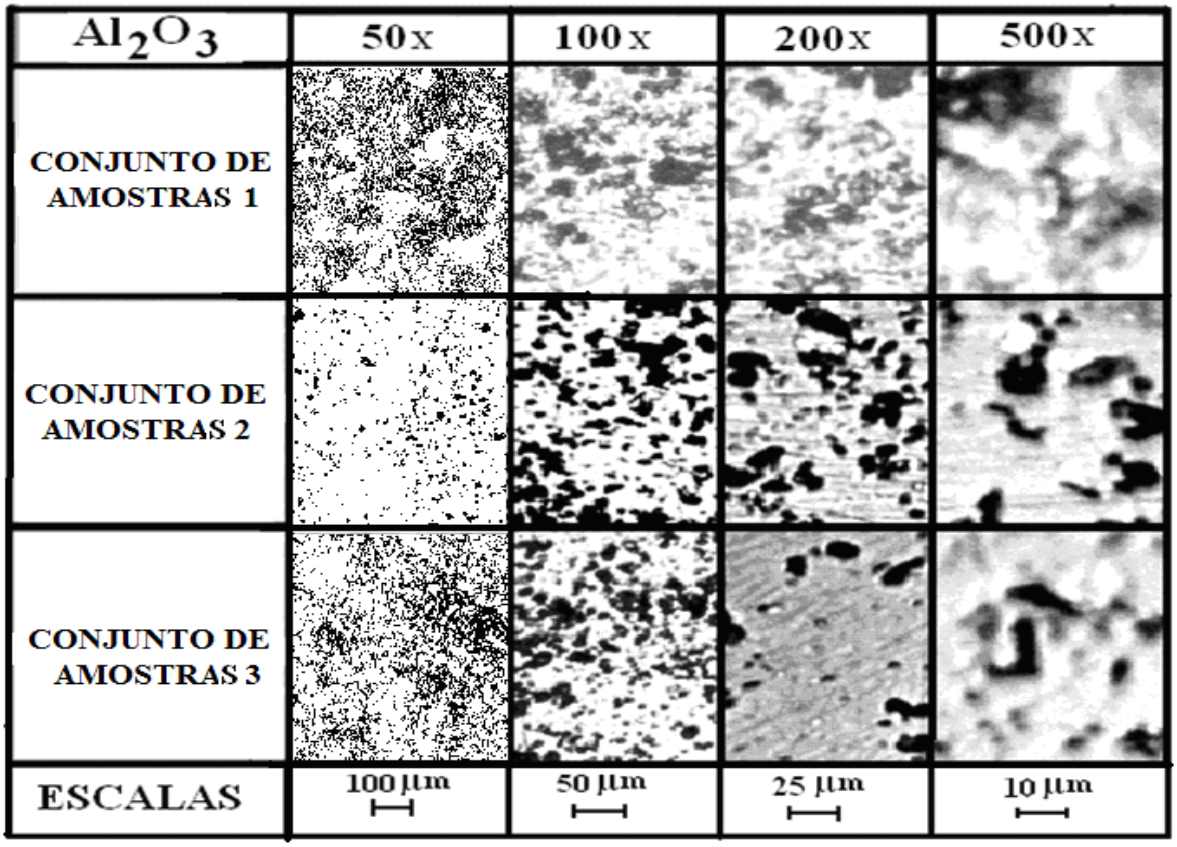


Figura 39- Mosaico de microscopia óptica, com ampliações de 50, 100, 200 e 500 vezes, da face polida das amostras de alumina após exposição ao plasma. As ampliações em 50 vezes estão limiarizadas.

Na figura 38, independentemente da ampliação de 100 a 500 vezes utilizada na microscopia óptica, os poros podem ser observados com baixo contraste. Eles estão distribuídos de forma não homogênea e apresentam diferentes morfologias.

Uma inspeção na tabela 16 e no mosaico da figura 40 evidencia o aumento na quantidade de poros nas superfícies das amostras tanto nas figuras limiarizadas quanto nas ampliações de 100 a 500 vezes mostradas pelas microscopias ópticas de regiões das amostras de Al_2O_3 tratadas por plasma. Pela análise visual podem-se ver as modificações ocorridas superficialmente e constatadas nas medidas de rugosidade.

Pode ser observada nestas imagens a alteração significativa na superfície das amostras.

Uma quantidade maior de poros, correspondente às regiões escuras ocorre na superfície. A distribuição destes poros são não homogêneas e suas dimensões são irregulares. Isto é reflexo do processo de ablação promovido pelo plasma. As regiões mais claras e uniformes são referentes à alumina. O processo de ampliação de 100 a 500 vezes pela microscopia óptica e a limiarização na ampliação de 50 vezes realçaram as irregularidades dos formatos e dimensões dos poros que foram confirmados pelos cálculos das frações porosas nas tabelas 15 e 16 sendo possível observar que o exposição ao plasma modificou estas superfícies dos conjuntos de amostras de Al_2O_3.

4.1.4 **Microscopia eletrônica de varredura**

No desenvolvimento deste trabalho, houve necessidade de um grande número de amostras, considerando os vários ensaios utilizados e muitos deles destrutivos. Para análise por microscopia eletrônica de varredura – MEV, tomando por base o alto custo da técnica, poucas amostras foram avaliadas e são apresentados os resultados representativos de amostras escolhidas aleatoriamente dentro dos conjuntos de amostras 1, 2 e 3.

As micrografias mostradas nas figuras 40 (a) e (b), antes de exposição ao plasma, foram obtidas sob ampliação de 1000 vezes e foi feito um histograma semelhante ao da figura 30, página 68, para permitir uma melhor identificação de contraste da visualização dos poros na superfície da alumina comparadas as obtidas pela microscopia óptica.

As micrografias, obtidas aleatoriamente, das superfícies das amostras pertencentes aos conjuntos de amostras 1 e 3, exposta ao plasma, são apresentadas nas figuras 41 (a) e (b) respectivamente. Estas imagens evidenciam melhor, que aquelas observadas por microscopia óptica, o aumento no número de poros das amostras, a distribuição se mostra não uniforme e a sua morfologia irregular após ataque por plasma, observa-se até parte da formação granular da

cerâmica, o que não pode ser observado na figura 40. Nas figuras 42 (a) e (b), respectivamente, são exibidas as micrografias das superfícies dos conjuntos de amostras 2 e 3 após exposição ao plasma. Estas imagens mostram as alterações ocasionadas pela ação do plasma.

(a) (b)

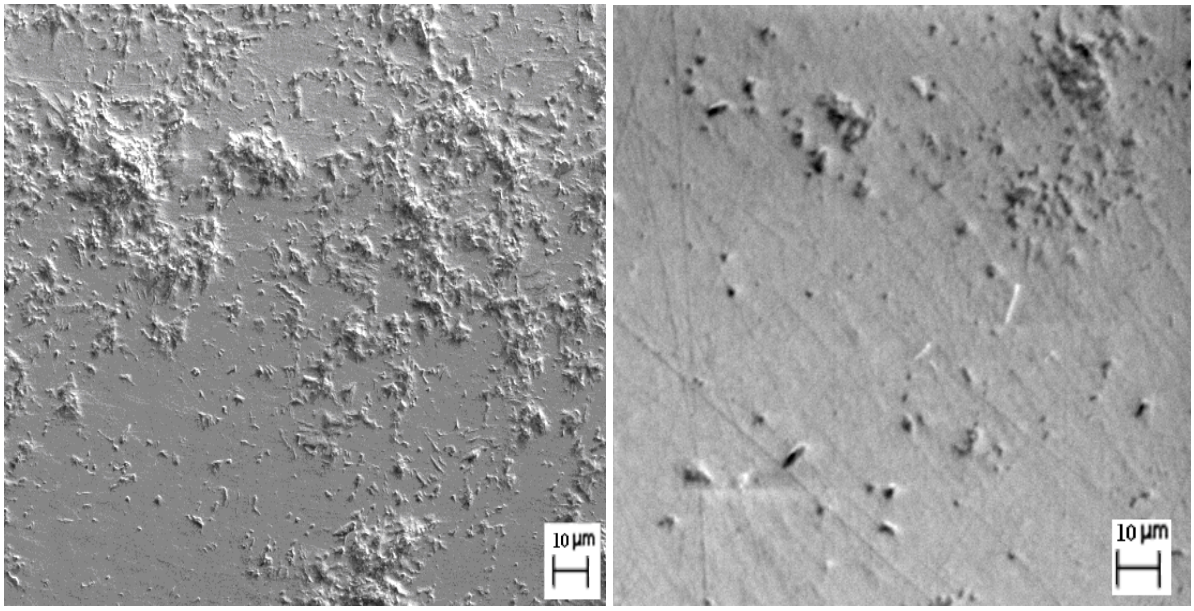


Figura 40 – Micrografias da face polida das amostras de Al_2O_3 por MEV, antes de exposição ao plasma e com ampliação de 1000 vezes em (a) e (b).

(a) (b)

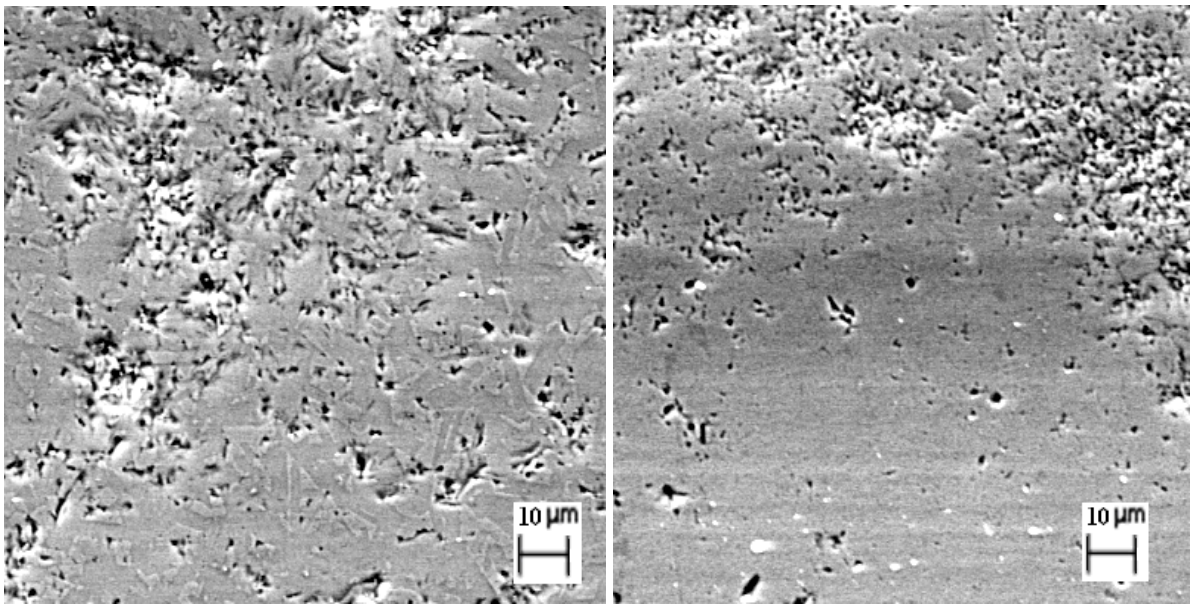


Figura 41 – Micrografias com ampliação de 1000 vezes obtidas por MEV da face polida dos conjuntos de amostras1 e 3 de Al_2O_3, após exposição ao plasma.

(a) (b)

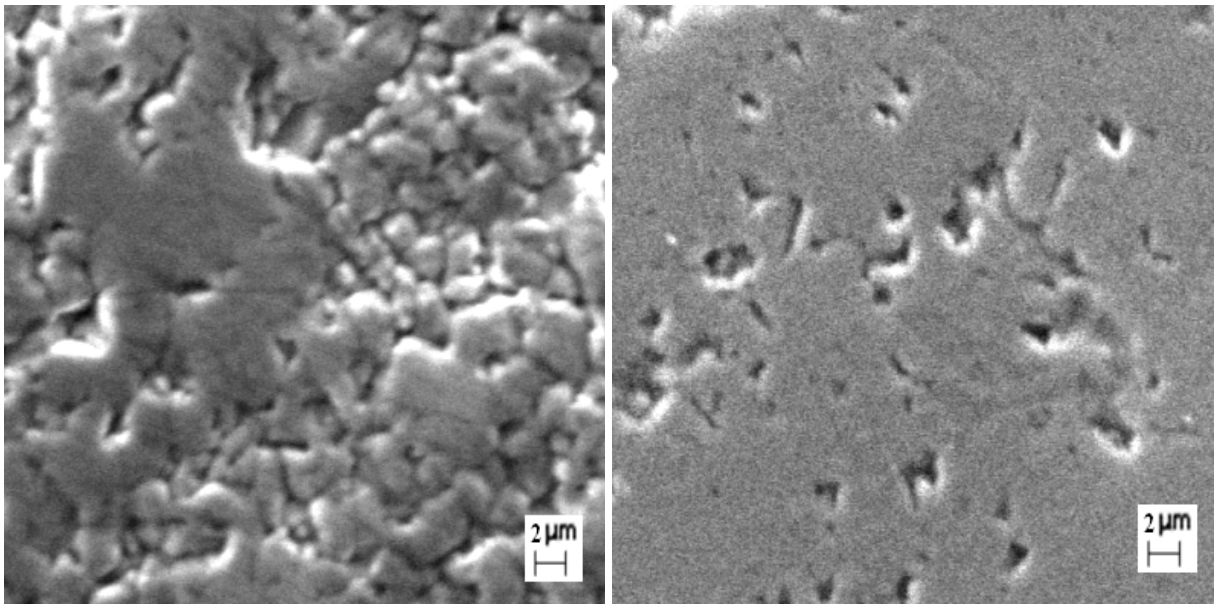


Figura 42 – Micrografias com ampliação de 5000 vezes obtidas por MEV da face polida dos conjuntos de amostras 2 e 3 de Al_2O_3, após exposição ao plasma.

As amostras polidas antes do ataque de plasma não evidenciam em suas imagens microscópicas, estruturas granulares o que pode ser observado de forma consideravelmente melhor nas fotografias das imagens da figura 42, ampliadas em 5000.

Embora a microscopia eletrônica possa fornecer melhores condições de análise que a microscopia óptica, ela também pode apresentar problemas. Neste trabalho, a falta de contraste obtida nas figuras de 40 a 42 não se tratou de problemas envolvendo MEV, mas do tipo de material que foi observado por esta técnica. As amostras de alumina apresentaram uma resistência elétrica igual a 10^{14} Ω, ou seja, estas amostras apresentam características dielétricas (CALLISTER, 2008). Esta característica dielétrica acarretou efeitos de carregamento na superfície da cerâmica diminuindo o contraste das imagens (CALLISTER, 2008; GOLDSTEIN, 1992).

Para contornar este problema, poderia ter sido feito um depósito de uma camada fina de um filme condutor sobre as cerâmicas e com isto ter melhor avaliado as superfícies das amostras. Contudo, isto acabou não sendo feito e todas as amostragens após análises antes da exposição ao plasma, foram utilizadas em técnicas destrutivas e as outras várias, foram tratadas a plasma.

Os poros não estão homogeneamente distribuídos na superfície cerâmica, não apresentam formatos regulares, contudo, algumas regiões granulares podem ser vistas.

Nas amostras expostas ao plasma também não foi depositado nenhum tipo de filme condutor sobre as mesmas.

4.1.5 **Dureza**

Nas tabelas 17 e 18 são expostos os valores das médias e seus desvios padrão para as durezas dos conjuntos de amostras 1, 2 e 3 de alumina, antes e após exposição ao plasma. Salienta-se que em cada peça ocorreram quatro indentações com intensidade igual a 30 kgf .

Para a tabela 17, considerando que estas cerâmicas apresentaram baixíssimas porosidades, bom acabamento superficial, altas densidades e medidas de durezas próximas de 1550 kgf / mm^2. Estas cerâmicas se mostraram extremamente duras, do tipo daquelas que podem ser empregadas como materiais nos mais diferentes tipos de blindagem, como aqueles encontrados na literatura (KOBAYASHI, 2002; NORMANDIA, 2002; SANTOS, 2000; NORMA MIL, 1989).

Tabela 17– Medidas obtidas para dureza Vickers antes de exposição ao plasma.

MATERIAL - Al_2O_3	**DUREZA VICKERS [kgf / mm^2]**
Conjunto de amostras 1	1560 ± 80
Conjunto de amostras 2	1555 ± 80
Conjunto de amostras 3	1557 ± 80

Tabela 18– Medidas obtidas para dureza Vickers após exposição ao plasma.

MATERIAL - Al_2O_3	**DUREZA VICKERS [kgf / mm^2]**
Conjunto de amostras 1	1528 ± 140
Conjunto de amostras 2	1497 ± 160
Conjunto de amostras 3	1541 ± 160

As indentações nas superfícies das amostras utilizadas para o ensaio de dureza, antes de exposição ao plasma, causaram irregularidades superficiais nestas, de forma que não foram reaproveitadas.

Os íons de nitrogênio, com energia estimada em 12 eV, ao colidirem com as amostras de alumina, alteraram suas características superficiais pelo efeito de ablação. Isto pode ser observado na comparação entre os dados de medida de dureza exibidos nas tabelas 17 e 18. A dureza diminuiu para todos os conjuntos de amostras cerâmicas como conseqüência da modificação da medida de porosidade aparente observada nas tabelas 11 e 12. Sendo isto

também comprovado pelas alterações nos cálculos das frações porosas exibidas nas tabelas 15 e 16. Porém, estas modificações não foram tão significativas para esta intensidade de energia destes íons e tempo de exposição. Revelando serem as ligações dos átomos mais externos na estrutura cristalina da alumina parcialmente resistente a estas colisões.

4.2 CARBETO DE SILÍCIO ANTES E APÓS EXPOSIÇÃO AO PLASMA

4.2.1 **Densidade e porosidade**

As tabelas 19 e 20 mostram os valores médios e os desvios padrões referentes à densidade aparente, porosidade aparente, densidade relativa e absorção de água, obtidas pelo princípio de Arquimedes, de três conjuntos de amostras de carbeto de silício-SiC processados com quantidades de YAG de 5 %, 7,6 % e 10 %, antes e após exposição ao plasma. Na tabela 19, cada conjunto de amostras contou com um número de 10 amostras e na tabela 20 reduziu-se o número de corpos de prova. Esta redução ocorreu em função do reator de plasma permitir o ataque de poucas amostras por vez.

Tabela 19 – Medidas obtidas pelo princípio de Arquimedes antes de exposição ao plasma de N_2.

MATERIAL	**Densidade Aparente [g/cm^3]**	**Porosidade Aparente [%]**	**Densidade Relativa [%]**	**Absorção de Água [%]**
SiC + 5 % YAG	2,70 ± 0,01	3,12 ± 0,35	83,31 ± 0,45	1,15 ± 0,13
SiC + 7,6% YAG	2,71 ± 0,01	3,84 ± 0,42	83,33 ± 0,12	1,31 ± 0,15
SiC + 10 % YAG	2,92 ± 0,01	2,17 ± 0,59	89,88 ± 0,25	0,81 ± 0,22

Tabela 20 – Medidas obtidas pelo princípio de Arquimedes após exposição ao plasma.

MATERIAL	**Densidade Aparente [g/cm^3]**	**Porosidade Aparente [%]**	**Densidade Relativa [%]**	**Absorção de Água [%]**
SiC + 5 % YAG	2,68 ± 0,01	3,46 ± 0,30	83,27 ± 0,42	1,27 ± 0,12
SiC + 7,6% YAG	2,63 ± 0,01	10,63 ± 0,50	80,96 ± 0,39	4,04 ± 0,21
SiC + 10% YAG	2,87 ± 0,01	4,82 ± 0,21	88,25 ± 0,28	1,33 ± 0,08

Observa-se pelos resultados da tabela 19, para os conjuntos de amostras de SiC, que com um aumento na quantidade de aditivo YAG favoreceu atingir uma densidade aparente de até 2,92 g/cm^3. Conseqüentemente há uma diminuição da porosidade aparente e absorção de água. Estas amostras podem ser consideradas cerâmicas densas, conforme trabalhos realizados por Lima (LIMA, 2006). Embora estas cerâmicas tenham o mesmo pó como matéria prima, a utilização de 10 % de YAG, ou seja, uma maior quantidade de aditivo, favoreceu uma melhor densificação da estrutura cristalina final.

Comparando as tabelas 19 e 20, pode-se afirmar que após a exposição ao plasma, ocorreram mudanças significativas nas densidades aparente e relativa. Pode-se observar também que em todos os lotes, o ataque de plasma promoveu mudanças na porosidade aparente e na absorção de água com um aumento percentual nas mesmas.

Estas alterações são causadas pela energia cinética, em torno de 12 eV, proveniente dos íons de nitrogênio que ao colidirem com as superfícies destas cerâmicas, mais especificamente nas regiões dos poros, rompem as ligações dos átomos mais externos na estrutura cristalina. Durante a transferência de energia no momento da colisão, a ablação ocasiona alterações consideráveis nas densidades aparente e relativa, e em conseqüência, na porosidade aparente.

4.2.2 **Rugosidade e ângulo de contato**

As tabelas 21 e 22 ilustram os resultados correspondentes às medidas de rugosidade e ângulo de contato dos conjuntos de amostras de SiC. Para as medidas de rugosidade foram utilizados como parâmetros a rugosidade média Ra e a rugosidade total Rt.

Tabela 21 – Valores da rugosidade e ângulo de contato antes de exposição ao plasma.

MATERIAL	Ra [μm]	Rt [μm]	Ângulo de contato θ [Graus]
SiC + 5 % YAG	0,67 ± 0,17	7,41 ± 1,47	96,9 ± 1,0
SiC + 7,6 % YAG	0,37 ± 0,12	5,22 ± 1,63	95,2 ± 1,0
SiC + 10 % YAG	0,24 ± 0,19	4,21 ± 2,02	92,3 ± 1,0

Tabela 22 – Medidas obtidas para rugosidade e ângulo de contato após exposição ao plasma.

MATERIAL	Ra [μm]	Rt [μm]	Ângulo de contato θ [Graus]
SiC + 5 % YAG	0,26 ± 0,13	5,28 ±2,26	96,5 ± 1,0
SiC + 7,6 % YAG	0,20 ± 0,03	4,91 ± 1,38	94,3 ± 1,0
SiC + 10 % YAG	0,16 ± 0,11	4,15 ± 2,26	89,2 ± 1,0

De acordo com os resultados de Ra e Rt, da tabela 21, o conjunto de amostras feito com uma maior quantidade, em massa, de aditivo YAG apresentou menor medida para rugosidade de superfície. Esta maior quantidade de aditivo favoreceu um melhor reagrupamento dos grãos de SiC durante a fase de sinterização.

Os resultados da tabela 22 indicaram que o ataque de plasma causou maiores modificações na rugosidade superfícial das amostras que foram sinterizadas com menor quantidade de aditivo, ou seja, com 5 %. Também houve modificações para aquelas cuja quantidade de aditivo foi de 7,6 % e 10 %.

Provavelmente a energia cinética proveniente dos íons de nitrogênio ao colidirem na superfície do SiC, mais especificamente nos picos, devido às irregularidades, ocasionaram uma diminuição nas características de rugosidade Ra e Rt. Observa-se, comparando estas diminuições dos valores obtidos nas medidas de rugosidade dentro dos conjuntos de amostras de menor quantidade de YAG, com 5 %, até a de maior quantidade com 10 %, que estas diminuições também foram menores.

Comparando os resultados para as medidas de ângulo de contato, mostrados nas tabelas 21 e 22, observou-se redução nos mesmos, para as amostras feitas entre 5 e 10 % de aditivo. Isto antes e após a exposição das cerâmicas ao plasma. Tipo semelhante de comportamento para o ângulo de contato em cerâmicas derivadas do carbeto de silício com aditivo YAG, sem exposição a qualquer plasma, foi também observado em trabalhos conforme consta da literatura (PANDIYARAJ, 2008; VIEIRA, 1983). Em todos os lotes de amostras, os ângulos de contato apresentaram valores maiores que 90°, mesmo no lote de SiC com 10 % de YAG, tratado a plasma, considerando o desvio da medida. Logo, o plasma não alterou o caráter da molhabilidade destas cerâmicas, sendo mantido hidrofóbico.

4.2.3 **Microscopia óptica**

Amostras representativas dos vários conjuntos de SiC foram observadas com ampliações de 50 a 1000 vezes como ilustram os mosaicos de fotografias nas figuras 43 e 44,

antes e após exposição ao plasma. Nestes mosaicos as ampliações em 50 vezes foram limiarizadas utilizando-se a rotina imageJ, sendo os pontos pretos os poros e as regiões brancas a matriz SiC. A fração porosa e a fração relativa à matriz SiC foram determinadas e são ilustradas nas tabelas 23 e 24 para os materiais antes e após exposição ao plasma.

Tabela 23 – Medidas das frações porosa e da matriz de SiC antes de exposição ao plasma.

MATERIAL	**Fração Porosa %**	**Fração da Matriz %**
SiC + 5 % YAG	32,5 ± 2,6	67,5 ± 2,6
SiC + 7,6 % YAG	25,2 ± 1,7	74,8 ± 1,7
SiC + 10 % YAG	20,9 ± 1,7	79,1 ± 1,7

Tabela 24 – Medidas das frações porosa e da matriz de SiC após exposição ao plasma.

MATERIAL	**Fração Porosa %**	**Fração da Matriz %**
SiC + 5 % YAG	35,3 ± 1,3	64,7 ± 1,3
SiC + 7,6 % YAG	33,4 ± 3,8	66,6 ± 3,8
SiC + 10 % YAG	30,7 ± 3,1	69,3 ± 3,1

Comparando-se as tabelas 23 e 24 é possível observar que o plasma modificou as superfícies dos conjuntos de amostras de SiC aumentando a fração porosa sobre estas superfícies.

Uma inspeção no mosaico da figura 43 e considerando os três conjuntos de amostras dentro de uma mesma coluna com ampliações de 50 a 200 vezes é possível observar uma grande quantidade de poros distribuídos nas superfícies das amostras.

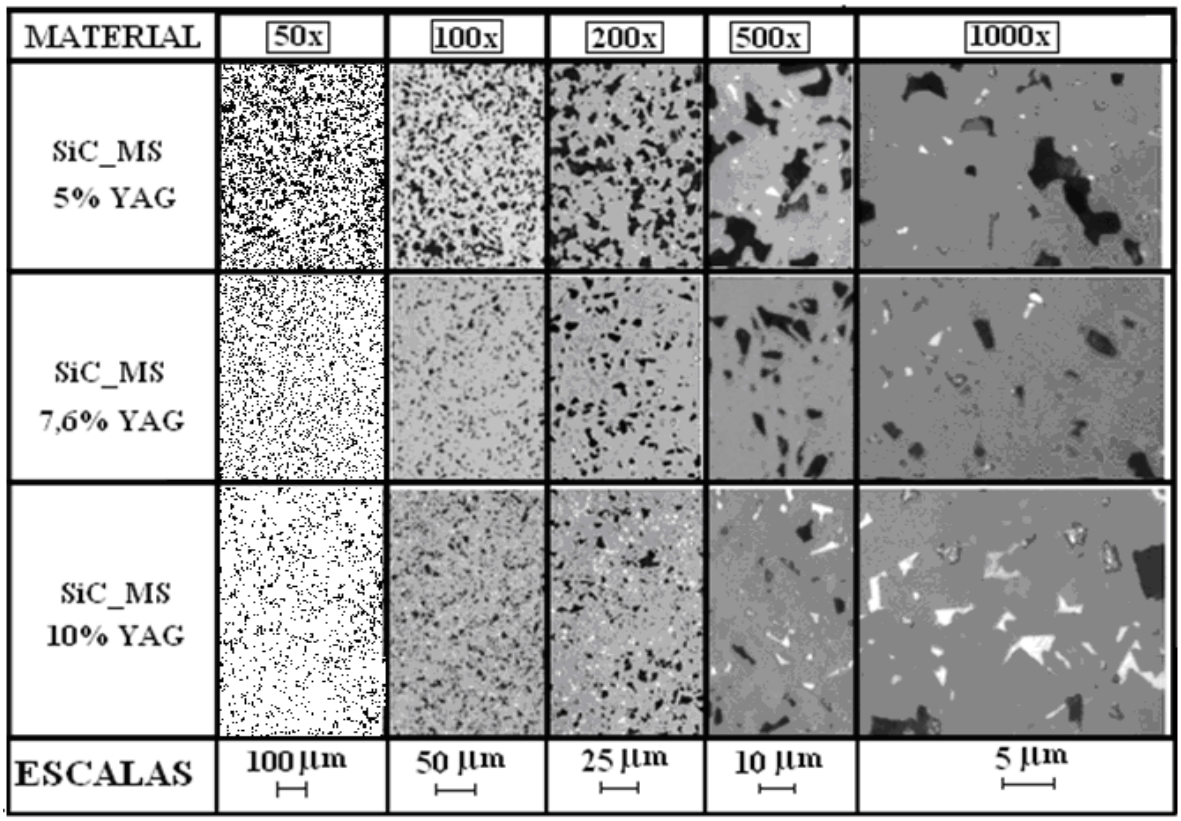


Figura 43 - Mosaico de microscopia óptica, com ampliações de 50, 100, 200, 500 e 1000 vezes, da face polida dos conjuntos de amostras de carbeto de silício antes de exposição ao plasma. As ampliações em 50 vezes estão limiarizadas.

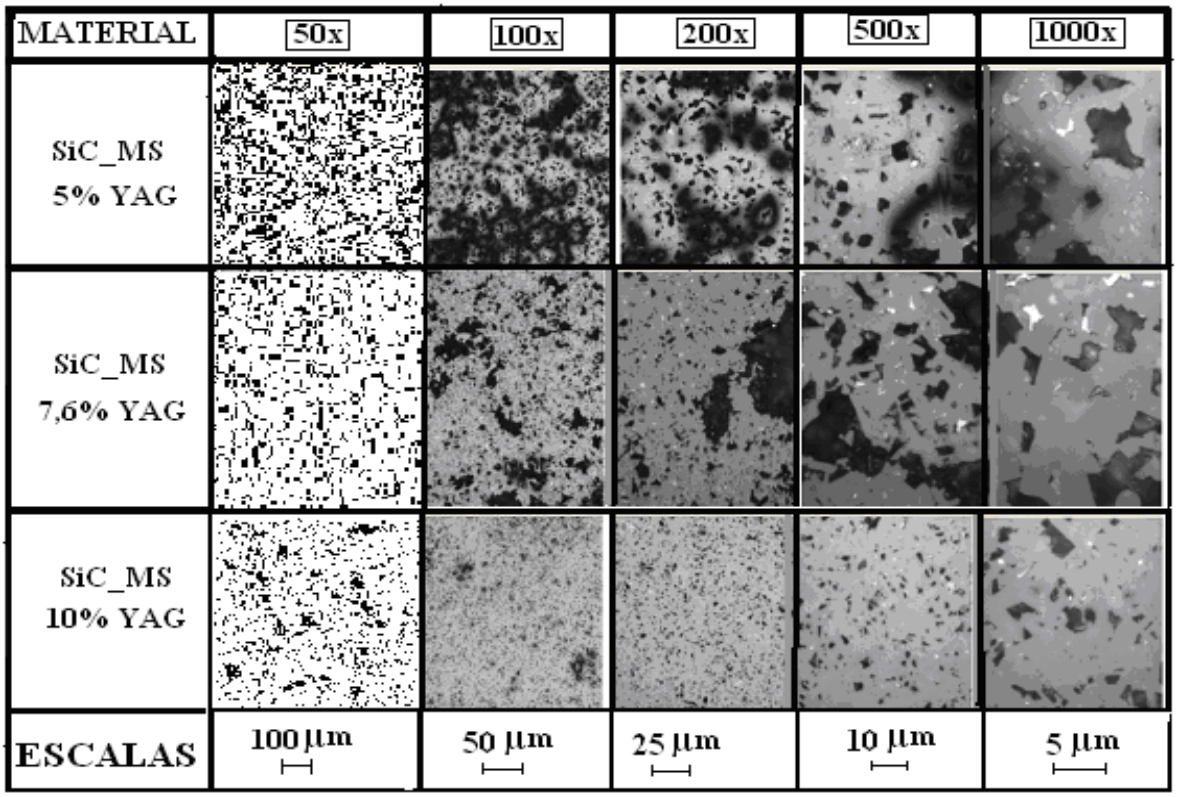


Figura 44 - Mosaico de microscopia óptica, com ampliações de 50, 100, 200, 500 e 1000 vezes, da face polida de quatro conjuntos de amostras de carbeto de silício após exposição ao plasma. As ampliações em 50 vezes estão limiarizadas.

Antes e após exposição ao plasma, comparando-se as diversas micrografias dos conjuntos de amostras de 5 a 10 % de YAG dentro de uma mesma coluna de ampliações nas figuras 43 e 44, nota-se que houve uma diminuição na quantidade de poros mostrando uma concordância com o que foi apresentado na tabela 19 com menores valores de porosidade aparente para o SiC com 10% de YAG. Esta quantidade de YAG melhorou o empacotamento dos grãos de SiC e conseqüentemente a porosidade e irregularidades superficiais.

Uma inspeção no mosaico da figura 44 e considerando os três conjuntos de amostras dentro de uma mesma coluna com ampliações de 100 a 1000 vezes é possível observar uma grande quantidade de poros distribuídos não uniformemente nas superfícies das amostras.

Comparando a figura 44 com a 43, é possível observar que nas micrografias dos conjuntos de amostras do SiC com 5 % de YAG, apareceram regiões mais escuras, uma nuvem escura, que não correspondem aos poros.

Comparando-se na figura 44, as diversas micrografias dos conjuntos de amostras de 5 a 10 % de YAG dentro da mesma coluna de ampliações, pode-se visualizar uma menor modificação nos poros, para o conjunto de amostras com 10% de YAG, devido à ação do plasma. Esta quantidade de YAG aumentada na fase líquida de sinterização provocou uma melhor estrutura cristalina final na formação e compactação dos grãos de SiC com diminuição da porosidade e irregularidades superficiais, favorecendo uma menor rugosidade superficial, como apresentado na tabela 21.

4.2.4 **Microscopia eletrônica de varredura**

A resistência elétrica das amostras de SiC foram medidas e, em média, foi obtida 300 Ω estando dentro das especificações obtidas na literatura (CALLISTER, 2008) que se apresenta entre 10^2 e 10^4 Ω. Comparando esta resistência com as obtidas nas amostras de alumina, superiores a 10^8 Ω, podemos dizer que a condutividade elétrica das amostras de SiC são bem superiores às da alumina. Por isso, os conjuntos de amostras de SiC diferentemente das cerâmicas de Al_2O_3, que são dielétricas, tiveram seu imageamento com melhor contraste conforme está mostrado nas fotografias das figuras 45 a 47, antes de exposição ao plasma.

Uma inspeção na figura 45 (a), com ampliações de 1000 vezes, mostra que existem poros nas superfícies das amostras em maior quantidade do que aquelas encontradas nas amostras de Al_2O_3.

Na figura 45 (b), com ampliações de 5000 vezes, é possível visualizar as dimensões destes poros fechados. Os pontos e regiões escuras são os poros, e as regiões mais claras são referentes ao material SiC, sendo possível, na figura (b), visualizar irregularidades tais como riscos superficiais, provavelmente devido ao processo de polimento. Comparando-se a quantidade de poros, nas diversas superfícies destes conjuntos de micrografias das fotografias 45 a 47, ampliadas em 1000 e 5000 vezes, é possível observar que não há homogeneidade na distribuição, morfologia e dimensões dos poros. Nestes conjuntos, é possível visualizar que com o aumento do aditivo YAG, de 5 para 10 %, houve uma diminuição na quantidade de poros e em suas dimensões comprovando a efetividade deste aditivo na confecção cerâmica.

Nas figuras 48 a 50, estão as imagens com ampliações de 1000 e 5000 vezes, das superfícies polidas dos conjuntos de cerâmicas de SiC após exposição destas cerâmicas ao plasma.

(a) (b)

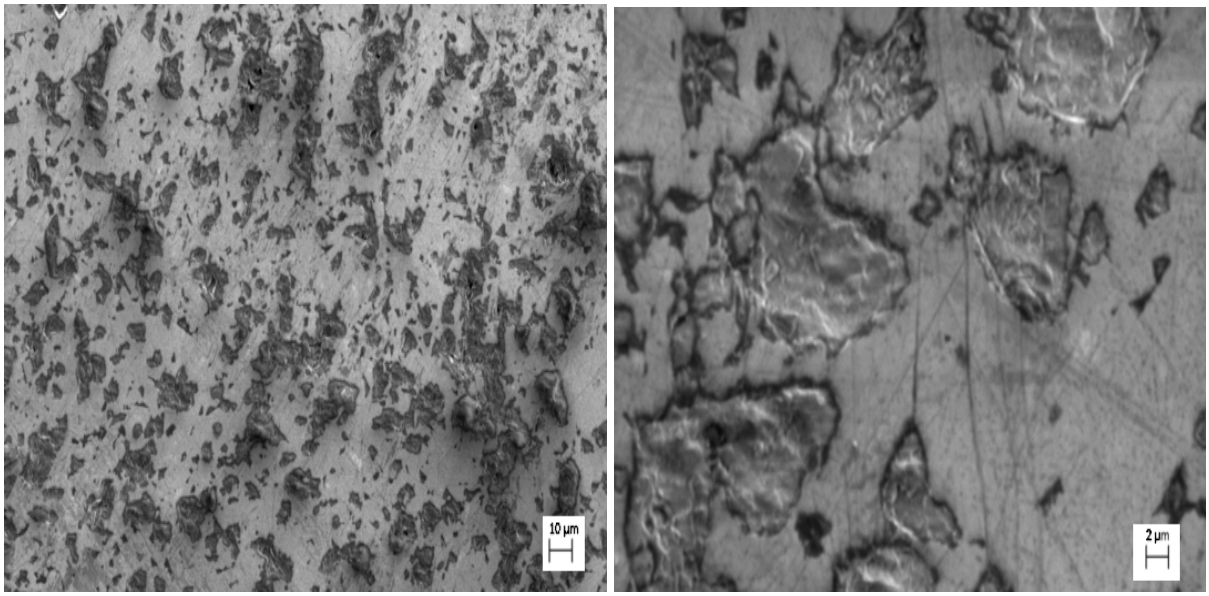


Figura 45 – Micrografias da face polida do SiC-MS com 5 % de YAG por MEV, antes de exposição ao plasma. Ampliação de (a) 1000 vezes e em (b) 5000 vezes.

(a) (b)

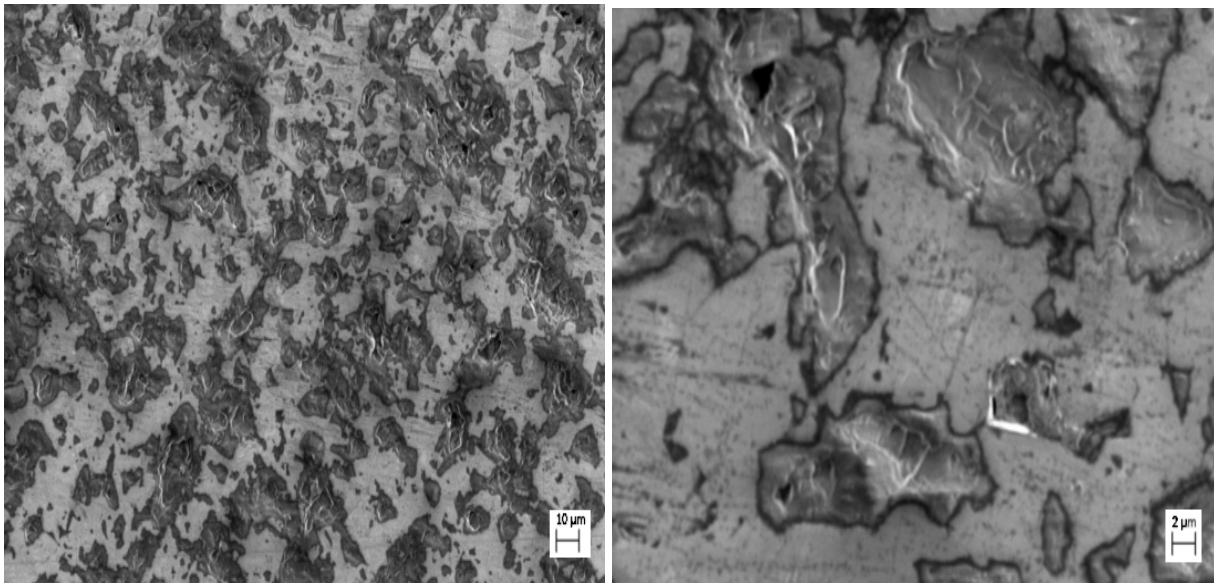


Figura 46 – Micrografias da face polida do SiC-MS com 7,6 % de YAG por MEV, antes de exposição ao plasma. Ampliações de (a) 1000 vezes e (b) 5000 vezes.

(a) (b)

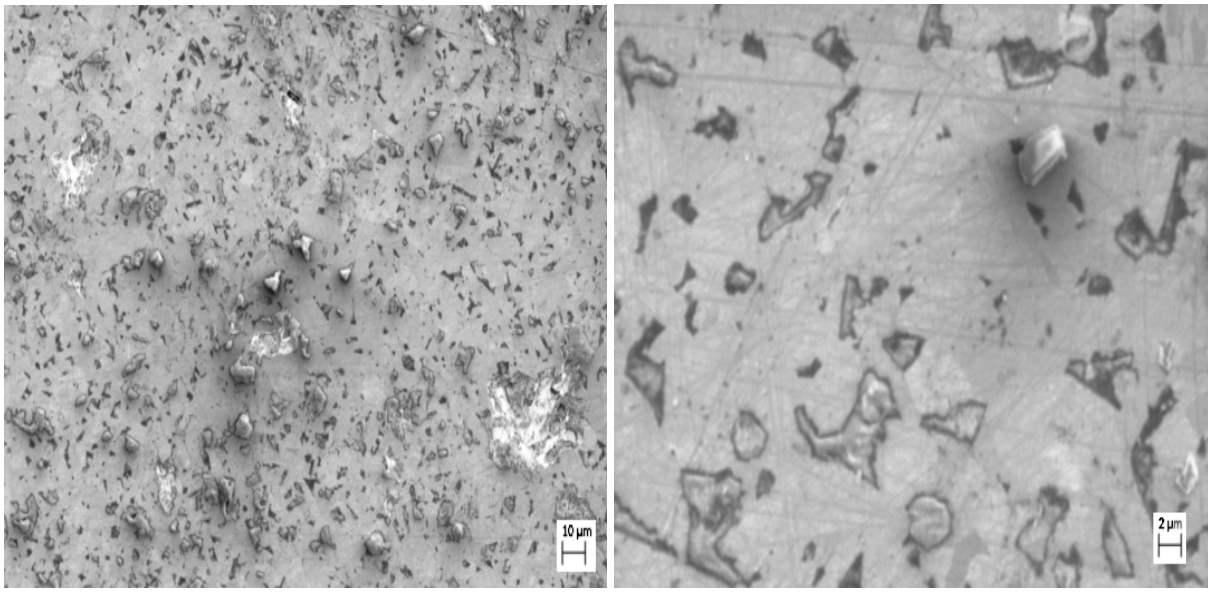


Figura 47 – Micrografias da face polida do SiC-MS com 10 % de YAG por MEV, antes de exposição ao plasma. Ampliações de (a) 1000 vezes e (b) 5000 vezes.

(a) (b)

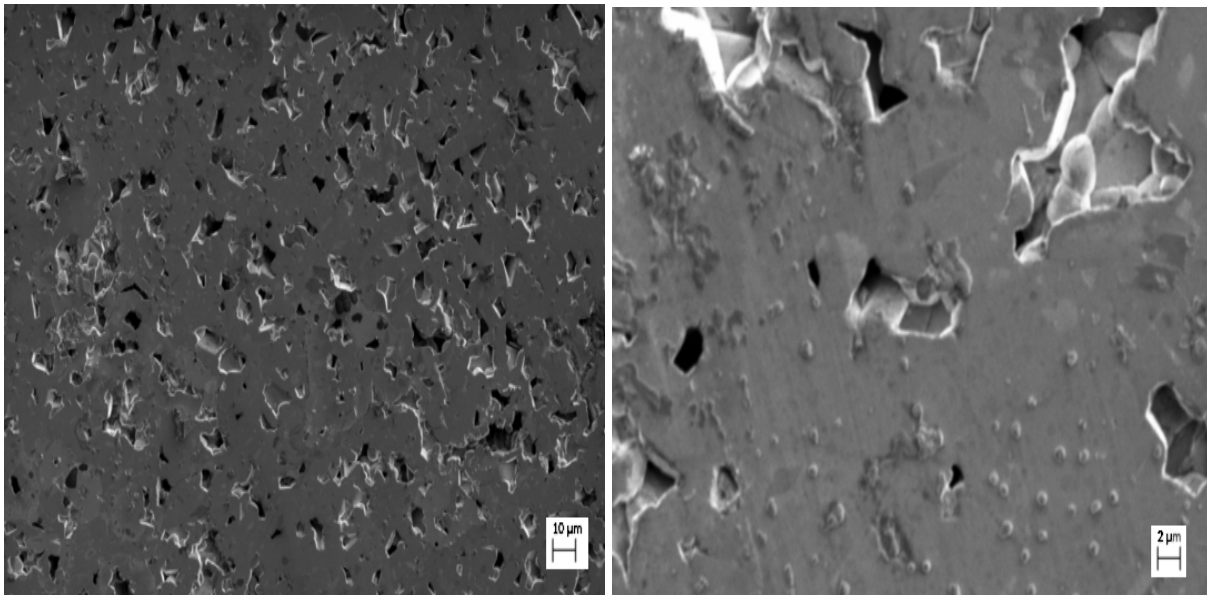


Figura 48 – Micrografias da face polida do SiC-MS com 5 % de YAG por MEV, após exposição ao plasma. Ampliações de (a) 1000 vezes e (b) 5000 vezes.

(a) (b)

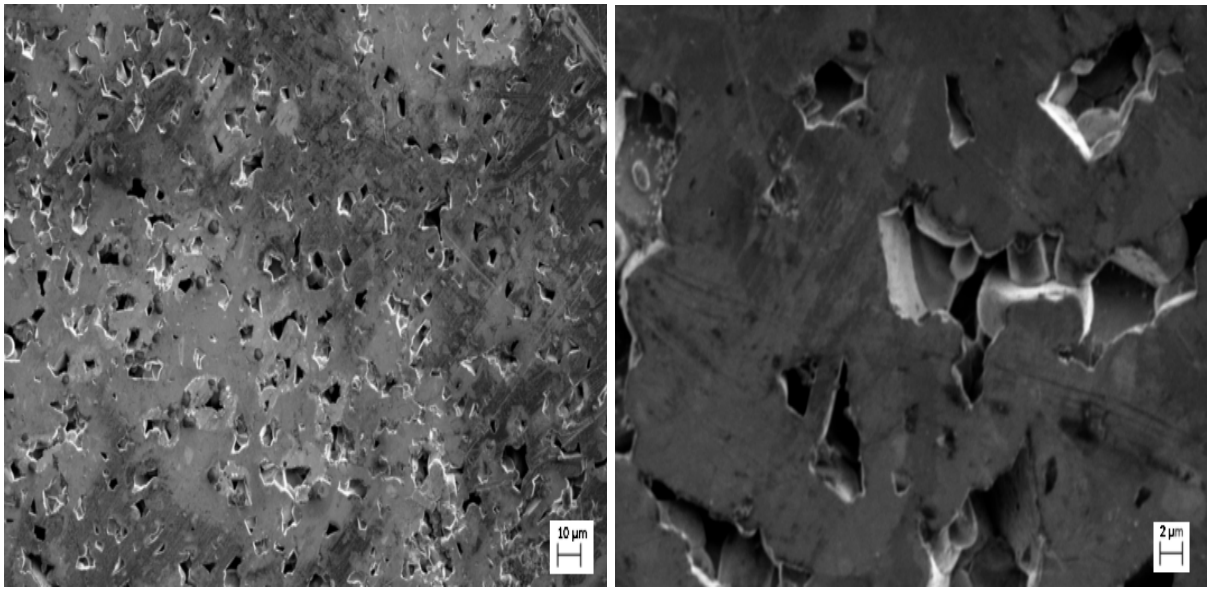


Figura 49 – Micrografias da face polida do SiC-MS com 7,6 % de YAG por MEV, após exposição ao plasma. Ampliações de (a) 1000 vezes e (b) 5000 vezes.

(a) (b)

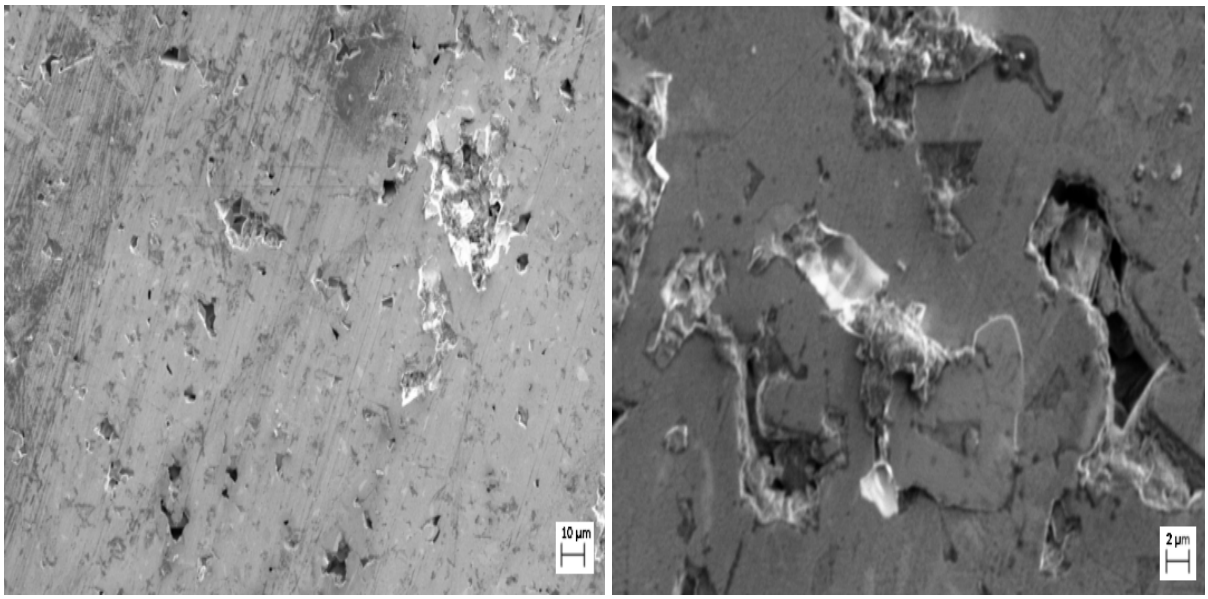


Figura 50 – Micrografias da face polida do SiC-MS com 10 % de YAG no MEV, após exposição ao plasma. Ampliações de (a) 1000 vezes e (b) 5000 vezes.

Comparando-se as micrografias das figuras 48 a 50 com as micrografias das figuras 45 a 47, para os mesmos conjuntos de amostras de SiC, pode-se observar as modificações nas dimensões da largura e profundidade dos poros nas superfícies destas cerâmicas. Estas modificações foram promovidas pelo impacto dos íons energéticos, em torno de 12 eV, sobre as superfícies destas amostras causando remoção de material pelo processo de ablação.

4.2.5 **Dureza**

Nas tabelas 25 e 26 estão mostrados os valores das médias e desvios padrões das indentações feitas para determinar a dureza dos conjuntos de amostras de SiC, antes e após exposição ao plasma.

Tabela 25 – Medidas obtidas para dureza Vickers antes de exposição ao plasma.

MATERIAL	**DUREZA VICKERS [kgf / mm^2]**
SiC + 5 % YAG	824 ± 33
SiC + 7,6 % YAG	841 ± 23
SiC + 10 % YAG	1614 ± 61

Tabela 26 – Medidas obtidas para dureza Vickers após exposição ao plasma.

MATERIAL	DUREZA VICKERS [kgf / mm^2]
SiC + 5 % YAG	642 ± 52
SiC + 7,6 % YAG	701 ± 90
SiC + 10 % YAG	1246 ± 176

Os resultados da tabela 25 estão próximos dos obtidos por Gonçalves (GONÇALVES, 2000, 1999) e Marins (MARINS, 2008) ao estudar o uso de cerâmicas de SiC em blindagem balística.

O acréscimo de YAG favoreceu uma melhor distribuição dos grãos e menor quantidade de poros na microestrutura final, devido a presença de uma fase líquida durante a sinterização. Com isso a dureza, ou seja, a resistência mecânica à indentação aumentou.

Comparando os resultados mostrados na tabela 25 com os da tabela 26, observa-se que a dureza Vickers diminuiu para todas as amostras cerâmicas. A redução foi respectivamente de 24, 17 e 23%. Estes resultados mostram que as cerâmicas de SiC são mais duras sem a exposição ao plasma e que a redução na resistência não apresentou nenhuma relação com a quantidade de aditivo YAG utilizado, ou seja, o aumento na quantidade de aditivo não implicou no aumento da dureza, após a ação do plasma.

Os resultados da dureza, antes e após exposição ao plasma, mostraram que as cerâmicas de alumina, que foram expostas ao plasma com 1440 pulsos, são mais resistentes ao ataque de plasma do que as cerâmicas de carbeto de silício. Esta diferença pode ser creditada a uma série de fatores como:

I) As cerâmicas de SiC já apresentavam maior porosidade e rugosidade superficial que as de alumina. A ação do plasma, pela transferência de momento dos íons, abriu os poros e aumentou ainda mais a porosidade e rugosidade. Quando da indentação estas "lacunas" permitiram um maior aprofundamento da ponteira e, por conseqüência, uma redução da dureza.

II) As cerâmicas de SiC tem características semicondutoras, que levam a uma maior interação dos íons com as amostras. Esta característica pode ter favorecido para que os íons, que apresenta maior energia cinética, fossem interagir por meio de ablação mais no interior da amostra. As cerâmicas de alumina tendem a concentrar as cargas elétricas em sua superfície. Esta característica cria uma barreira de potencial que poderia reduzir a quantidade dos íons que atingem o interior da amostra bem como a energia cinética destes.

III) As cerâmicas, obviamente, são distintas, portanto a ligação covalente, geralmente, apresenta maior energia do que a iônica, o plasma de nitrogênio pode ter atuado de forma diferente devido ao tipo de ligação encontrada pelos íons do plasma. Isto pode ter causado uma maior ablação.

IV) Já foi observado em trabalhos anteriores (MARINS, 2012, 2003) que no caso de cerâmicas porosas de SiC o vácuo tende a reduzir a resistência mecânica destas, em função, provavelmente, do rompimento das fronteiras dos poros. Somado a este fato tem-se a ação dos íons de alta energia o que reduziria ainda mais a resistência mecânica das amostras.

V) No processo de polimento as cerâmicas de SiC tiveram remoção de picos da sua superfície, parte deste material foi agregado aos vales. Provavelmente, durante exposição ao plasma, este material com baixa adesão nos vales desprendeu da superfície reduzindo a dureza do material.

Existe a possibilidade de todos estes fatores terem atuado conjuntamente o que poderia justificar a diferença de comportamento das cerâmicas de alumina e de carbeto de silício.

5 CONCLUSÕES

O expansor baseado em ondas de choque mostrou-se uma alternativa e nova técnica para tratamento de materiais cerâmicos e promoveu modificações morfológicas superficiais das cerâmicas de SiC e Al_2O_3.

Os cálculos da fração porosa para as figuras limiarizadas das fotos de microscopia óptica permitiram quantificar e avaliar as modificações superficiais morfológicas ocorridas pelo efeito de ablação da colisão dos íons de nitrogênio, possuindo energia estimada em 12 eV, com as superfícies destas cerâmicas. As medidas de porosidade aparente pelo princípio de Arquimedes, medidas de dureza e de rugosidade também comprovaram estas modificações.

Quanto a molhabilidade, o plasma foi importante por modificar os ângulos de contato das cerâmicas de SiC aumentando-os, e da Alumina, diminuindo-os. Porém, mantiveram seu caráter hidrofóbico e hidrofílico, respectivamente.

Os conjuntos de amostras de alumina tiveram sua superfície alterada pela ação do plasma com diminuição da dureza e aumento em suas frações porosas e rugosidade. Mas, não foi tão significativa para esta intensidade de energia de colisão dos íons, número de descargas e tempo de exposição.

Para os conjuntos de amostras de SiC, antes e após exposição ao plasma, mostrou que a cerâmica de SiC com 10% de YAG apresentou maior dureza, e menores frações porosas e rugosidade que as demais amostras de SiC sinterizadas com menor quantidade de aditivo YAG. As modificações nas superfícies destas amostras cerâmicas de SiC foram significativas para esta intensidade de energia de colisão dos íons, número de descargas e tempo de exposição.

Antes da exposição ao plasma as cerâmicas de SiC, com 10% de YAG, tem maior dureza que as de Al_2O_3, e após exposição ao plasma, as de alumina se mostraram mais duras que as de SiC.

Este tipo de plasma pode ser usado para simular as modificações superficiais nestes tipos de cerâmicas durante uma reentrada na atmosfera terrestre como forma de uma aplicabilidade aeroespacial.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Modificar os parâmetros do plasma como pressão do gás, tensão aplicada sobre as amostras de alumina, e carbeto de silício e analisar as mudanças em suas características de superfície, morfológicas e mecânicas. Além disto, utilizar também gases reativos como: oxigênio e hexafluoreto de enxofre e gases inertes como: hélio e argônio

Quantificar a distribuição da porosidade por meio do processamento digital de imagem.

REFERÊNCIAS

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical chemistry of surfaces.** A. Wiley-Interscience Publication, 6 ed., New york, 1997.

ADAMS, J. W.; GILDE, G. A.; BURKINS, M. Microstructure development of Al_2O_3/TiB_2 composites for penetration resistence. In: Ceramic Armor Materials by design; **Ceramic Transactions**, v.134, American Chemical Society: Washington, DC, 2002.

ALMATIS PREMIUM ALUMINA. **Alumina CT 3000 LS SG.** Global Product Data. Disponível em: <http://www.almatis.com/download/data-sheets/GP-RCP_024_CT3000LS_SG_0510.pdf> Acesso em: 12 de mar. 2012.

ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS. Standard test methods for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and matriz density of burned refractory brick and shapes by boiling water. v.15.01, C20-87, 1987. LATIN-AMERICAN CONFERENCE ON POWER TECHNOLOGY, 2001, Florianópolis, A**NAIS** .Florianópolis. PTECH, 2001.

ANDERSON, O. A.; FURTH, H. P.; STONE, J. M.; WRIGHT, R. E. **Inverse pinch effect.** The Physics of Fluids, v.1, n.6, p.489-494, 1958.

ASHBY, M. F.; JONES, D. R. H. **Engenharia de Materiais.** 3ª ed. Elsevier Editora Ltda. Rio de Janeiro, RJ. 1991. 436p.

ASKELAND, D. R. **The Science and Engineering of Materials.** 3ed. Boston, MA: PWS Publishing Company, 1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA (ABCERAM). **Informações técnicas – definição e classificação**, 2002. Disponível em: < http://www.abceram.org.br/asp/abc_51.asp> Acesso em: 06 de março 2012.

ASTM C20-00: **Standard test methods for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity and matriz density of burned refractory brick and shapes by boiling water.** USA, 2000.

AULT, N. N.; CROWE, J. T. Silicon carbide. **American Ceramic Society Bulletin,** v.6, n.72, p. 114-117, june 1993.

BAKKER, W.T.; "Alumina usage in eletric power generation and storage"; Alumina chemicals: science and technology handbook; American Ceramic Society, p. 309-313, 1990

BARSOUM, M. W. Mechanical properties: fast fracture. In: **Fundamentals of ceramics.** London: IoP Publishing, 2003a. p. 356–399 (Serie in materials sciense and engineering).

BARSOUM, M. W. Sintering and Grain Growth. In: **Fundamentals of ceramics.** London: IoP Publishing, 2003b. p. 304 (Serie in materials sciense and engineering).

BARSOUM, M. W. **Fundamentals of cerâmics**. New York: The Mc Graw-Hill Companies, Inc. 1997, p. 2.

BARLAK, M.; PIEKOSZENWSKI, J.; WERNER, Z.; STANISLAWSKI, J. Wettability improvement of carbon ceramic materials by mono and multienergy plasma pulses. **Surface and Coatings Technology**, v.203, issues 17-18, p.2536-2540, 2009.

BARLAK, M.; PIEKOSZENWSKI, J.; WERNER, Z.; STANISLAWSKI, J. The effect of intense plasma pre-treatment on wettability in ceramic-copper system. **Fusion Engineering and Design**, v. 82, issues 15-24, p.2524-2530, 2007.

BASZKIN, A.; TERMINAS, L. **Chemical structures and wettability of polythylene with maleic acid 2 calcium-sodium íon-exchange effect of ionic strength. Journal of colloid and interface science,** v.43, n.2, p.478-484, 1973.

BASA, D. K.; G. AMBROSONE, G.; COSCIA, U.; SETARO, A. Crystallization of hydrogenated amorphous silicon carbon films with laser and thermal annealing. **Applied Surface Science,** v.255, p.5528–5531, 2009.

BELKIND, A. **Plasma Cleaning of Metals: Lubricant Oil Removal. Metal Finishing July,** v. 94, n. 7, p. 19-22, Julho 1996.

BELTRÃO, M. S. da S. **Sinterização em estado sólido do carbeto de silício em presença de carbeto de boro, carbono e zircônia**. 2005. 81f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2005.

BENNETT, W. H. **Magnetically self-focussing streams.** Physics Review, v. 45, p.890-897, jun. 1934.

BENISHCH, J.; TYCZKOWSKI, J.; GAZICKI, M.; PELA, I.; HOLLÄNDER, A.; LEDZION, R. Formation of hydrophobic layers on biologically degradable polymeric foils by plasma polymerization. **Surface and Coating Technology**, v. 98, p. 872- 874, 1998.

BITTENCOURT, J. A.; **Fundamentals of plasma physics.** 3rd. ed., Springer-Verlag press, New York, 2004, p.161 – 345.

BLOOR, D. et. al. **The Encyclopedia of advanced Materials,** v4, 1994. p.2455-2461**.**

BRADBURY, S. An introduction to the optical microscope. **Royal Microscopy Society,** Microscopy Handbooks 01, Oxford Science Publications, London. 1989.

BÜRGER, D.; et. al. Avaliação da dureza do SiC nacional. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17, 2006, Foz do Iguaçu, **ANAIS** Foz do Iguaçu, 2006.

BULOU, S.; BRIZOUAL, L. LE.; MISK, P.; A, POUCQUES, L.; HUGON, R.; BELMAHI, M. a-SiC N thin films deposited by a microwave plasma assisted CVD process using a xy CH /N /Ar/HMDSN mixture: Methane rate effect. Innovations in Thin Film Processing and Characterisation, **Materials Science and Engineering,** v.12, 2009, p.1-4.

CALLISTER, W. D. Estruturas e propriedades das cerâmicas. In: . **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7ª. ed. São Paulo: LTC, 2008, 705p.

CAMPOS, E. de**. Obtenção e análise de cerâmicas conformadas com amidos comerciais.** 2001. 170f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, SP, 2001.

CAMPOS, C. B. P.; CASTILHOS, Z. C. Transformações tecnológicas para melhoria da saúde, do trabalho e do meio ambiente na arte da pedra-sabão em Mata dos Palmitos, Ouro Preto, minas gerais, Brasil. In: Jornada de Iniciação Ciêntífica, v.15. **CETEM**, 2007.

CASTRO, R. H. R. **Estudo da influência de aditivos na transformação de fase gama-alfa da alumina.** 2005. 92f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2005.

CESCHINI, L.; LANZONI, E.; MARTINI, C.; PRANDSTRALLER, D.; SAMBOGNA, G.. Comparison of dry sliding friction and wear of Ti6A14V alloy treated by plasma electrolytic oxidation and PVD coating. **Wear**, v. 264, 2008, p. 86-95.

CHAIM, R. Densification mechanisms in spark plasma sintering of nano-crystalline ceramics. **Materials Science and Engineering: A, 443**, 2007. p.25-32.

CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching**. 2nd. Ed. John Wiley & Sons, New York, 1980.404p.

CHANGSHA BASIF CHEMICAL TECHNOLOGY Co., Ltda. CMC. Dados Técnicos. Disponível em: <http://portuguese.alibaba.com/product-gs/sodium-carboxymethyl-cellulose-cmc-523328805.html> Acesso em: 15 de mar. 2012.

CHAWLA, K. K. Ceramic Matrix Composite. Chapman & Hall, United Kingdon, 1993.

CHEN, F.F. **Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion.** 2nd. Ed. Plenum Press, London, 1984. 421p.

CHEN, C. Fu; LI, W. Yan The Effects of Hydrogen Plasma Treatment on the Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition a-SiC:H Films. **Japanese Journal of Applied Physics** v. 43, n. 8A, 2004, p. 5545–5549.

CHIANG, Y. M.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D.; WILEY, J. Microstructure. **Physical ceramics: Principles for ceramic science and engineering.** New York: Willey Inc., 1997, Cap. 5, p. 351-513.

CONSENTINO, P. A. de S. L. **Efeito de carbetos metálicos na sinterização do carbeto de boro por prensagem a quente**. 2006. 150f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de janeiro, RJ, 2006.

COUTINHO, M. P. **Influência da morfologia da superfície na molhabilidade do titânio comercialmente puro.** Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2007.

CRUZ, T. G. Monitoramento por microscopia óptica e processamento digital de imagens do processo de conformação cerâmica por consolidação com amidos comerciais. Tese 115f. (Doutorado em Engenharia Mecânica - Materiais) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, SP, 2007.

D'AGOSTINO, R. **Plasma deposition, treatment, and etching of polymers.** San Diego. Academic Press, INC. 1993. 526 p.

EISELE, K. M. J. Electrochemical Society. no.128 , vol. 123, 1981.

ELIEZER, Y.; ELIEZER, S. **The fourth state of matter: An introduction to physics of plasmas.** Bristol: Adam Hilger, cap.2, 4, 1989.

ERCENK, E.; SEN, U.; YILMAZ, S. Structural characterization of plasma sprayed basalt SiC glass-ceramic coatings. **Ceramics International**, v. 37, p. 883-889, 2011.

ETTMAYER, P.; LENGAUER, W. Carbides: transition metal solid state chemistry **Encyclopedia of Inorganic Chemistry**, Editor in chief R. Bruce King Pub 1994, John Wiley & Sons. ISBN 0-471-93620-0

FERNANDES, J. C. S.; et. al. **Plasma-polymerized coatings used as pre-treatment for aluminum alloys. Surface and Coatings Technology,** n. 154, p. 8-13. 2002

FERRANTE, M. **Seleção de Materiais** . 2ed. São Carlos, SP: EduFScar. 2002.

FERREIRA, V. **Processamento e caracterização mecânica e tribológica do compósito Al_2O_3-NbC.** 2001. 125f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, SP, 2001.

FOURCHES, G. **Application to surface treatments.** (An Overview of the Basic Aspects of Polymer Adhesion, part 2). Polymer Engineering and Science. v. 35, n. 12, p. 968. June 1995.

GATES, R.S.; HSU, S.M.E.; KLAUS, E.E. "Tribochemical mechanism of Al_2O_3 with water", **Tribology Transactions,** N.32[3], p.357-363, 1989.

GEE, M. G. "The formation of aluminium hydroxide in the sliding wear of alumina", **Wear,** v. 153, p. 201-227, 1992.

GENNES, P.; BROCHARD, W. F.; QUÉRÉ, D. **Capillarity and Wetting phenomena: Drops, Bubbles, Pears, Waves.** New York, Springer-Verlag, 2003.

GERMAN, R. M. **Sintering theory and practice**. New York, NY: John Wiley & Sons, 1996. p. 227-312.

GODOY, A. L. E.; BRESSIANI, J.C.; BRESSIANI, A. H. A. Cerâmicas à base de SiC: Al_2O_3: Y_2O_3 com adição de polímeros precursores. **Cerâmica**, São Paulo, v. 54, n. 329, p. 110-119, Jan./Mar. 2008.

GOLDSTEIN, J. I.; et. al. **Scanning microscopy and x-ray microanalysis.** Plenum Press, New York, p.34. 1992.

GOLDSTON, R. J.; RUTHERFORD, P. H. Introduction to Plasma Physics. **Philadelphia: Institute of Physics**, 1995, p. 1–18.

GOMES, G. F. **Construção e diagnósticos básicos de um "Z-Pinch".** 1994. 84p. Dissertação (Mestrado em Física), Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá. Universidade Estadual Paulista. 1994.

GONÇALVES, P. D.; MELO, F. C. L. Bindagem para aeronaves. In: Encontro Técnico de Materiais e Química – ETMQ, 3, 1999, Rio de Janeiro, **ANAIS** Rio de Janeiro, 1999.

GONÇALVES, P. D. **Análise e investigação de impactos em blindagem composta cerâmica/metal**. 2000. 107f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica-Aeronáutica) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos. 2000.

GOODBOY, K.P.; DOWNING, J.C.; "Production processes, properties and applications for activated and catalytic aluminas"; Alumina chemicals: science and technology handbook; **American Ceramic Society**; p.93-98, 1990.

GREIFINGER, C.; COLE, J. D. **On cylindrical magnetohydrodynamic shock waves.** The Physics of Fluids, v.4, n.5, p.527-534, 1961.

GUEHENNEC, L. L.; SOUEIDAN, A.; AMOURIQ, Y. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. **Dental Materials**, v.23, issue 7, p.844-854, 2007.

GUIMARÃES, V. A. **Controle: dimensional e geométrico** – Uma introdução à metrologia industrial. Passo Fundo: Universidade de Passo Fundo, 1999. p. 85-93.

HARRIS, C. I; SAVAGE, S; KONSTANTINOV, A.; BAKOWKKI, M.; ERICSSON, P. **Progress towards SiC products,** Application Surface Science, 2001. 393p.

HARRIS, G. L. **Properties of Silicon Carbide** . London: INSPEC, 1995. p. 3-12.

HART, LE; ROY, D. "History of alumina chemicals"; Alumina chemicals: science and technology handbook; **American Ceramic Society**; p.3-6, 1990.

HASEGAWA, H. L. **Desenvolvimento de sensor baseado em eletrólito sólido de β-Alumina para monitoramento de enxofre na indústria siderúrgica.** 2007. 126f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2007.

HAINES, R. **Optical Microscopy of Materials.** International textbook company, Glasgow, 1984.

HWANG, M. K. **Desenvolvimento, caracterização microestrutural e mecânica de cerâmicas de SiC aditivadas com alumina e óxidos de terras raras** 2006. Cap. 2, 138f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) INPE, São José dos Campos, 2006.

HUSEIN, I. F.; CHAN, C.; CHU, P. K. Surface energy and chemistry of EPDM treated by plasma immersion ion implantation. **Journal of Materials Science Letters**, v.21, n.20, p.1611-1614, 2002.

INAGAKI, N. Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization. **Technomic Publishing Company**. 1996.

ISHIZAKI, K.; KOMARNENI, S.; NANKO, M. Introduction. In: **Porous materials. Process technology and applications**. Great Britain: Kluwer academic Publishers, 1998a. cap. 1, p. 1-5.

ISHIZAKI, K.; KOMARNENI,S.; NANKO, M. Sintering mechanisms and advanced sintering methods for porous materials. In: **Porous materials. Process technology and applications**. Great Britain: Kluwer academic Publishers, 1998b. cap. 3, p. 38-66.

IZHEVSKYI, V. A.; GENOVA, L. A.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A. Review article: silicon carbide – structure, properties and processing. **Revista Cerâmica**, São Paulo, v.46, n.297, p.4-14, Jan,/Feb./Mar. 2000a.

IZHEVSKYI, V. A.; GENOVA, L. A.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A. Liquid phase sintered SiC. Processing and transformation controlled microstructure tailoring. **Materials Research**, São Carlos, v. 3, n. 4, 2000b.

IZHEVSKYI, V. A.; GENOVA, L. A.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A. Liquid phase sintered SiC ceramics from starting materials of different grade. **Cerâmica**, v. 50, p. 261-267, 2004.

JACKONS, J. D.; BRADSEN, B. H.; JOACHAIN, C. J.; **Physics of Atoms and Molecules - Classical Electrodynamics**, British Library Cataloguing in Publication Data, Longman Group Limited, 1984.

JOHNSON, R. E.; DETTRE, R. H. **Wettability: Wetting of low-energy surfaces.** New York, Mercel Dekker, Inc. 1993.

KAPLAN, R.; BERMUDEZ, V. M. Surface structure and metallization of SiC. In: **Properties of silicon carbide.** Materials Science Research Center of Excellence. London**:** INSPEC**,** the Institution of Eletrical Engineers**,** 1995. cap.5, p. 101-129.

KATO, K. Tribology of Ceramics, **Wear**, v. 136, p.117-33, 1990.

KELLY, C. A.; RIBEIRO S.; STRECKER, K. Sinterização do carbeto de silício aditivado com Al_2O_3/Y_2O_3. In CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 45, Florianópolis. **Anais**. Florianópolis: ABCERAM, 2001. p.901-913.

KENNEDY, G.C.; "Phase relations in the system Al_2O_3-H_2O"; **American Journal Science,** n.257, p.563-573, 1959.

KESTENBACH, H. J.; et. al. **Resolução Lamelar num Novo Microscópio Eletrônico de Varredura. Polímeros,** v.7, n.1 São Carlos, 1997; doi: 10.1590/S0104-14281997000100010.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics.** 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1976a. 1032p.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. Grain growth, sintering and vitrification. In: **Introduction to Ceramics**. 2nd. ed. New York: John Wiley & Sons, 1976b. p. 448-507.

KANEKOA, T.; NEMOTOA, D.; HORIGUCHIA, A.; MIYAKAWA, N. FTIR analysis of a-SiC:H films grown by plasma enhanced CVD. **Journal of Crystal Growth,** v. 275, p.1097-1101, 2005.

KOIZUMI, M., YANAGIDA, H., **Fine Ceramics**, v.2, Tokyo: Ohm Publishing Co., 1999, p.81-104.

KOGELSCHATZ, U. Dielectric Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v.23, p.1, 2003.

KWON, OH-HUN, Liquid – Phase Sintering. In: **Engineering Materials Handbook.** V. 4**,** Ceramics and Glasses, edited by S.J. Schneider, S. J. Jr., ASM International, The Materials Information Society, 1991,.

LASALVIA, J. C.; NORMANDIA, M. J.; MILLER, H. T.; MACKENZIE, D. E. Sphere impact induced damage in ceramics: I. Armor-grade SiC and TiB_2. **Ceram. Eng. Sci. Proc**., v.26[7], p.171-179, 2005.

LEE, S.; SAW, S. H.; Pinch current limitation effect in plasma focus. Plasmas and Electrical Discharges, Apllied Physics Letters, v.92, n.2, p. 285-290, 2008.

LEE, J. K; TANAKA, H; KIM, H. Movement of liquid phase and the formation of surface reaction layer on the sintering of β-SiC with an additive of yttrium aluminium garnet. **Journal of Materials Science Letters**, Netherlands, v.15, n.5, p.1573-4811, jan. 1996.

LETA, F. R.; MENDES, V. B.; MELLO, J. C. S. **Medição de indentações de dureza com algoritmos de visão computacional e técnicas de decisão com incertezas.** UFF/IPM. ENGEVISTA, v.6, n.2, p.15-35, Rio de janeiro, 2004.

LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. **Principles of plasma discharges and materials processing.** NewYork: Wiley Intersciences, 1994. 572 p.

LIMA, E. S.; et. al. Sinterização do carbeto de silício com adições de Al_2O_3-YAG e Al_2O_3-Y_2O_3. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 51, 2007, Salvador, **ANAIS**. Salvador. ABCERAM, 2007.

LIMA, E. S.; Sinterização do SiC com adição do compósito Al_2O_3-YAG. 2006. 226p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica e de Materiais). Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, RJ. 2006.

LYCKFELDT, O.; FERREIRA, J. M. Processing of porous ceramics by "Starch Consolidation". **Journal of European Ceramic Society**. v. 18, p. 131-140, 1998.

MACEDO, M. M. G.; et. al. **Cálculo da rugosidade e dimensão fractal de materiais nano-estruturados.** Nota Técnica do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas: CBPF-NT-005/10, Rio de Janeiro, 2011.

MACHIDA, M; DALTRINI, A. M ; SEVERO, J. H. F.; NASCIMENTO, I. C.; SANADA, E. K. ; ELIZONDO, J. I. ; KUZNETSOV, Y. K.. **VUV Spectral Line Emission Measurements in the TCABR Tokamak**. Brazilian Journal of Physics. v. 39, p. 270-274, 2009.

MACHIDA, M.; ARAMAKI, E. A; MORAES, M. B. **Material processing by plasma shock wave generated in an inverse Z-pinch plasma expander.** AIP Conf. Proc., v. 669, p.339-342, 2003.

MACHIDA, M. INPI. **Tratamento de materiais via ondas de choque-expansor de plasma.** BR. n. PI9803769-2A2. 20 de maio 1998.

MANOS, D. M.; FLAMM, D. L. : **Plasma etching: An introduction.** Academic Press ; San Diego, C. A., 1989.

MANSiC 3C. **Carboneto de silício**, 2007
Disponível em: <http://www.mansic.eu/html/Mansic_for_all_pt.htm>
Acesso em: 05 de março 2012.

MARCHI, J.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI A. H. Estudo da Transformação β-α Carbeto de Silício Utilizando-se planejamento de misturas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 47, 2003, João Pessoa, **ANAIS**. João Pessoa. ABCERAM, 2003, p.1537-1548.

MARCHI, J.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI A. H. Effect of SiO_2-Y_2O_3-Al_2O_3 addition on densification of silicon carbide ceramics. **In: THIRD INTERNATIONAL,** 2004.

MARINS, E. M. **Desenvolvimento e estudo da viabilidade da utilização de cerâmicas de SiC, conformadas com amido, em propulsores de satélite**. 2003. 113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica - Materiais) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, SP, 2003.

MARINS, E. M. **Otimização e caracterização microestrutural de cerâmicas de carbeto de silício obtidas com material nacional para uso em blindagem balística**. 2008. 120f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá. Universidade Estadual Paulista. 2008

MASI, C. G. Selecting an optical microscope. **Test & Measurement world,** v.8, n.2, p. 47-87, 2000.

MELO, F. C. L.; et. al. Sinterização via fase líquida de SiC aditivado com Aln/TiO_2. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2002, Natal, **ANAIS**. Natal. CBECIMAT, 2002.

MENDONÇA, G.; DANIELA, B. S. M.; ARAGÃO, F. J. L.; COOPER, L. F. Advancing dental implant surface technology-from-micron-to-nanotopography. **Biomaterials**, v.29, issue 28, p.3822-3835, 2008.

MERCK QUÍMICA BRASIL. **Óxido de Magnésio**. Dados Técnicos.
Disponível em:
<http://www.merck-chemicals.com/brazil/oxido-de-magnesio/MDA_CHEM-105865/p_iUSb.s1LtJgAAAEW4.EfVhTl> Acesso em: 15 de mar. 2012.

MITUTOYO, Suftest 301: **Rugosidade superficial: uma abordagem prática. Manual do Rugosímetro**. 1994. p.6-31.

MOREIRA, S. P. **Estudo da sinterização de cerâmica à base de carbeto de silício comercial**. 2004. 96f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica - Materiais) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, 2004.

NASTASI, M., J.; MAYER, W.; HIRVONEN, J. K. **Ion Solid Interactions: Fundamentals and Applications.** Cambridge, MA: Cambridge University Press, 1996.

NEUHAUS, AS.; HEIDE, H.; "Hidrothermal investigations in the system Al2O3-H2O"; **Ber. Deutseh, Keram. Ges.**, n.42, p.167-184, 1965.
NIMH Software Image J Disponível em:
<http://www.nimh.nih.gov/index.shtml>
Acesso em: 18 de junho de 2012.

NORTON, F. H. **Introdução à tecnologia cerâmica**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1973. p.1-21, 85-101.

NORTON, F. H. Barbotinas. In: **Introdução a tecnologia cerâmica**. São Paulo: Edgard Blucher, 1973a. p. 121-130.

NORTON, F. H. **Cerámica fina: tecnologia y aplicaciones**. Barcelona: Ediciones Omega S. A., 1975. p. 1-18.

NORMANDIA, M. J. Impact response and analysis of several SiC. **Intern. J. Appl. Ceram. Tech.**, v.1[3], p.226-234, 2004.

O'BRIEN, R. L. **Plasma arc metalworking process,** New York: AWS, 1967, p.1-32.

OHRING, M. **The materials science of thin films**. San Diego: Academic Press, 1992, 704 p.

OLIVEIRA, E. E. M. O. **Estudo de sinterização e análise microestrutural de alumina-carbeto de boro ($Al_2O_3 - B_4C$)**. 1995. Cap. 4, f.21-31. Dissertação (Mestrado na Área de Concentração em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

PALLONE, E. M. J. A. **Sinterização de compósitos de matriz cerâmica de alumina e alumina-zircônio com inclusões metálicas de níquel e nióbio**. São Carlos, 1995. p. 3-24 (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia – Universidade Federal de São Carlos, 1995.

PANDOLFELLI, V. C. **Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicação em processamento cerâmico**. São Paulo. Fazendo Arte Editorial, 2000.195p.

PANDIYARAJ, K. N.; SELVARAJAN, V.; DESHMUKH, R. R.; BOUSMINA, M.: The effect of glowdischarge plasma on the surface properties of Poly (ethylene terephthalate) (PET) film. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, p. 4220-4222, 2008.

PANZERA, T. H.; STRECKER, K.; MIRANDA, J. S.; CHRISTOFORO, A. L.; BORGES, P. H. R.; Cement-Steatite composites reinforced with carbon fibres: na alternative for restoration of brazilian historical buildings. **Materials Research**, v.14, n.1, 2011.

PIORINO, F. N. Avaliação mecânica da materiais cerâmicos em temperaturas elevadas – potencial para uso do ensaio de anel (ring test). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 42, 1998, Poços de Caldas. **Anais...** Poços de Caldas: ABCERAM, 1998. v.2, p. 784-785.

PROCHAZKA, S. Pore-free silicon carbide ceramics. In:Wachtman, J. B. **Ceramic Innovations in the 20th century**. Westerville, OH: The American Ceramic Society, 1999. p. 66-67.

RANGEL, E. C.; MACHIDA, M.; DURRANT, S. F.; CRUZ, N. C. **A novel plasma technique for surface treatment: The plasma expander.** IEEE Transactions on Plasma Science, v. 40, n. 2, p.492-496, 2012.

RANGEL, E. C.; SILVA, P. A. F.; MOTA, R. P. **Thin polymer films prepared by plasma immersion íon implantation and deposition, Thin Solid Films,** v. 473, n. 2, p. 259-266, feb. 2005.

REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**, , New York John Wiley & Sons, 1995. 609p.

RIBEIRO, S.; KELLY, C. A.; STRECKER, K. Sinterização de carbeto de silício via fase líquida: efeito da temperatura na microestrutura. In: 45° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. v. 1, 2001, Florianópolis. **Anais…** Florianópolis: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA, ABCERAM, 2001, 801-812.

RICCIARDI, C.; PRIMICELI, A.; GERMANI, G.; RUSCONI, A.; GIORGIS, F. Microstructure analysis of a-SiC:H thin films grown by high-growth-rate PECVD. Journal of Non-Crystalline Solids, v.352, p.1380–1383, 2006.

RICHERSON, D. W. Densification. In: **Modern ceramic engineering: properties, processing and use in design**. 3 rd. New York: Taylor & Francis, 2006. p. 277-527.

ROCHA, V. **Esterelização de materiais termossencíveis através de aplicação de plasma gerado por descarga com barreira dielétrica (DBD).** Guaratinguetá, 2009. 160p. Dissertação (Mestre em Física, Área de tratamento à plasma) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, SP, 2009.

ROCHA, R. M.; MELO, F. C. L. Sintering of B4C-SiC powder obtained in situ by carbothermal reduction. **Materials Science Forum**, v. 593,p. 493-497, 2008.

SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M.C.; DUTRA, A. J. B. Bauxita: CETEM. CT2005-131-00. cap. 13, p. 279-304, Rio de Janeiro, 2005.
Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/publicação/CTs/CT2008-166-00. pdf >
Acesso em: 29 de maio, 2012.

SANTANA, J. G. A. **Desenvolvimento de cerâmicas multicamadas de carbeto de silício destinadas a aplicações térmicas**. 2010. 204f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica - Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, SP, 2010.

SANTOS, F. de P. **Desenvolvimento de cerâmicas de dióxido de titânio para utilização como biomaterial**. 2002. 119f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, SP, 2002.

SCHNEIDER JÚNIOR, S. J. et al. **Ceramics and glasses. Engineered Materials Handbook.** United States of America: ASM International, 1991. v. 4, p. 260-269, p. 1007-1009.

SHACKELFORD, J. F. **Introduction to materials science for engineers.** 3rd. ed. New Jersey: Prentice Hall, 1992. p.389-394.

SHAFFER, P. T. B. Engineering properties of carbides. In: **Engineered materials handbook, ceramics and glasses.** ASM International – The materials information society. USA: Samuel J. Schneider, 1991. v.4, p. 804-808.

SHEN, J.; ZHANG, F. M.; SUN, J. F.; ZHU, Y. Q.; MACCARTNEY, D. G. Spark sintering assisted diamond formation carbon nanotubes at very low pressure. **Nanotechnoloyt 17,** Instituite of Physics Publishing, 2006. p.2187-2191.

SILVA, A. G. P. ; JÚNIOR, C. A. Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação. **Cerâmica.** v. 44, 289. p. 171-176, 1998a.

SILVA, A. G. P. ; JÚNIOR, C. A. Sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. **Cerâmica.** v. 44, 290. p. 225-232, 1998b.

SILVA, A. G. P.; JÚNIOR, C. A. Sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. **Cerâmica.** v. 44, 220. 1998c.

SILVA, C. E. R. **Processamento de carbeto de silício ligado por reação**. 2008. 121f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

SILVA, M. E.; ROESER, H. M. P. Mapeamento de deteriorações em monumentos históricos de pedra-sabão em Ouro Preto. **Revista Brasileira de Geociências**, Ouro Preto, Minas Gerais, v.33, n.4, p.331-338, 200

SOMIYA, S.; INOMATA, Y. **Silicon Carbide Ceramics-1, Fundamental and Solid Reaction.** Elsevier Science Publishers Ltd., p. 15-17, 1991.

STRECKER, K.; et. al. Liquid phase sintering of silicon carbide with AlN/Y_2O_3, Al_2O_3/Y_2O_3 and SiO_2/Y_2O_3 additions. **Materials Research**, v. 2, n. 4, p. 249-254, 1999.

STROBEL, M., LYONS, C.S, MITTAL, K.L. **Plasma Surface Modification: Relevance to Adhesion.** Utrecht, The Netherlands, 1994. 288 p.

SUCHENTRUNK R., FUESSER H.J., STAUDIGL G., JONKE D., MEYER M. Plasma surface engineering— innovative processes and coating systems. **Surface and Coatings Technology,** v.112, p. 351-357, 1999.

SYED, A. A.; DENOIRJEAN, A.; HANNOYER, B.; FAUCHAIS, P. Influence of substrate conditions on the plasma sprayed ceramic and metallic particles flattening. **Surface and Coatings Technology**. v.200, issue 7, p.2317-2331, 2005.

TAGUCHI, S. P.; RIBEIRO, S. Avaliação do comportamento do sistema SiC+Al2O3/Y2O3 com a temperatura. In CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 47, João Pessoa. **ANAIS**...João Pessoa: ABCERAM, 2003, p.1559-1570,.

TERLINGEN, J.A.G. **Functionalization of surfaces**. Europlasma Technical paper. 2004 Disponível no site: <http://acms.lodestar.be/europlasma/bestanden/EP%20TP%20Functionalizatio n%20of%20polymer%20surfaces.doc.pdf>. Acesso em: 20 de Dezembro 2011.

THOMAS, R. T**. Rough surfaces.** 2nd edition, Imperial College Press, London, 1999.

THÜMMLER, F; OBERACKER, R. **Introduction to Powder Metallurgy**. The Institute of Materials, 1993.

TONKS, L.; LANGMUIR, I. **A general theory of the plasma of an arc**. Physics Review, n.34, p.876-922, aug. 1929.

TREIBACHER SCHLEIFMITTEL BRASIL, 2004. **Carbeto de silício.** Disponível em: <http://www.abceram.org.br/asp/abc_54f.htm> Acesso em: 06 abril de 2011.

UNDERWOOD, E. E. Quantitative metallography. Metals handbook, 9th. ed., **American society for metals,** p. 123, 1985.

VANGRUNDERBEEK J., VANDECRUYS F., KUMAR R.V. I**mportant aspects for sensors based on Na-β-alumina, Solid State Ionics,** 136-137, p.567-571, 2000.

VAN VLACK, L. H. Produtos cerâmicos: conformação. In: **Propriedades dos materiais cerâmicos**. São Paulo: Edgard Blucher, 1973a. p. 211-241.

VAN VLACK, L. H. Produtos cerâmicos: secagem. In: **Propriedades dos materiais cerâmicos**. São Paulo: Edgard Blucher, 1973b. p. 211-241.

VAN VLACK, L. H. Produtos cerâmicos: sinterização. In: **Propriedades dos materiais cerâmicos**. São Paulo: Edgard Blucher, 1973c. p. 211-241.

VIEIRA, J. M. **Sinterização e microestrutura (apostila de curso)**. Universidade de Aveiro, Portugal, fev. 1983.

VILCHE, P. A. F. **Filmes finos depositados em plasma de acetileno, etano, propano e benzeno. Preparação e propriedades.** 1991. 110f. Tese (Doutorado. Departamento de Física Aplicada). Instituto de Fisica Gleb Watangin. UNICAMP. Campinas,1991.

VLASES, G. C. **Experiments in a cylindrical magnetic shock tube.** Journal Fluid Mechanics, v. 16, n.1, p.82-96, 1963.

XIEM, N. T.; KROISOVÁ, D.; LOUDA, P; HUNG, T. D.; ROZEK, Z.. Effects of temperature and plasma treatment on mechanical properties of ceramic fibres. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, v. 37, n. 2, p. 526-531, 2009.

WEBSTER, T. J. Nanophase ceramics: The future orthopedic and dental implant material. **Advances in Chemical Engineering**, v.27, p.125-166, 2001.

WEISBACH, M. F.; AHLSTROM, H. G. **Dynamics of the inverse pinch.** Physics of Fluids, v.15, n. 8, p. 1459-1468, 1972.

WEIDMANN, G.; Lewis, P.; Reid, N. Materials in Action Series:Structural Materials. United Kingdon, **The Open University**, p-430, 1990.

WEIKART, C. M.; MIYAMA, M.; YASUDA, H. K. Surface modification of conventional polymers by depositing plasma polymers of trimethylsilane and trimethylsilane+O2. **Journal of Coloid and Interface Science**, v. 211, p. 28-38, 1999.

WEFERS, K.; "Nomenclature, preparation and properties of alumina oxides, oxides hydroxides and trihydroxides"; Alumina chemicals: science and technology handbook; **American Ceramic Society**; p.13-19, 1990.

WEFERS, K.; MISRA, C.; "Oxides and hydroxides of alumina", Alcoa Tech. Paper, n.19, Pittsburgh, 1987.

WERTHEIMER, M.R.; FOZZA, A.C.; HOLLANDER, A. Industrial processing of polymers by low-pressure plasmas: the role of VUV radiation. **Nuclear Instruments and Methods in Physic Research.** Section B. Vol 151, Issue 1-4, Pages 65-75, 1999.

WHITEHOUSE, D. **Surfaces and their measurement.** Kogan page science, London, 2004.

WILSON, S.J.; McCONNEL, J.D.C.; "A kinetic study of the system δ-AlOOH/Al2O3"; **Journal Solid State Chemical,** 34,[3], p.315-322, 1980.

YAN, M. F. Solid-state sintering. **Ceramic Powder Science,** New York, v.21, p.635-669, 1987.

YASUDA, H. **Luminous chemical vapor deposition and interface engineering**. New York: Marcel Dekker, 2005, cap.3.

YASUDA, H. **Plasma polymerization.** Orlando, Academic Press. 1985, 432 p.

ZAVAGLIA, C. A. **Introdução à tecnologia de materiais cerâmicos**. Campinas: Universidade estadual de Campinas. 1991. p. 54-76.

ZEL'DOVICH, IA. B.; RAIZER, Yu. P. Physics of shock waves and high-temperature hydrodinamic phenomena. 1st. ed., Dover publications, Inc. New York, 2002, p.320-330.

ZHAN, G. D.; et. al. Microstructural analysis of liquid-phase-sintered silicon carbide. **Journal of the American Ceramic Society,** v.2, n. 85, p. 430-436, 2002.